

THÈSES

PRÉSENTÉES

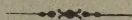
à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

TUNG Tsé-Yei



1^{re} THÈSE : THIONIUMS ARYLIQUES

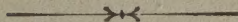
2^e THÈSE : La détonation des mélanges gazeux

Soutenues le 7 Février 1935, devant la Commission d'examen



MM. BOURION..... *Président.*

COURTOT.... }
LAFFITTE ... } *Examineurs.*



NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE

10, Rue de Malzéville

—
1935

THESES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

TUNG Tsé-Yei

1^{re} THÈSE : THONIUMS ARYLIQUES

2^e THÈSE : La détonation des mélanges gazeux

Soutenues le 7 Février 1935, devant la Commission d'examen

MM. BOURION..... *Président.*
COURTOT.... } *Examineurs.*
LAFFITTE ... }

NANCY
IMPRIMERIE GRANDVILLE
40, Rue de Malzéville

1935

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN : M. CORNUBERT.

ASSESEUR : M. GAIN.

DOYENS HONORAIRES : MM. PETIT, LEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E.,
GUTTON, PETIT, CROZE.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES : MM. FEREE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

PROFESSEURS :

MM.	
CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

CHARGÉ DE COURS :

M. DUBREIL

Analyse supérieure.

SECRÉTAIRE : M. BERTRAND,



A MA FAMILLE

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A mon Maître,

M. Ch. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de matières colorantes de l'Institut Chimique de l'Université de Nancy, sous la bienveillante direction de M. le professeur Ch. COURTOT qui nous l'a inspiré.

Que notre maître veuille bien nous permettre de lui exprimer ici l'expression de notre profond respect et de notre reconnaissance la plus vive, pour ses conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous prions M. le professeur A. TRAVERS, directeur de l'Institut Chimique, d'accepter nos remerciements pour l'hospitalité et les nombreuses facilités accordées au cours de ce travail.

Nous remercions M. le Professeur BOURION qui, après nous avoir autorisé avec M. ROUYER à perfectionner une partie de ce travail dans le laboratoire de Chimie Physique, a bien voulu accepter la Présidence du jury de thèse.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur LAFFITTE, qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury d'examen.

Enfin, nous tenons à remercier nos bons camarades CHAIX, BRETON, ZWILLING et DIÉBOLD pour les multiples services qu'ils nous ont rendus au laboratoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

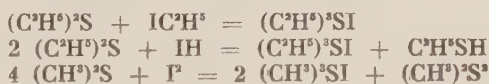
On appelle thioniums (ou encore sulfoniums ou sulfines) les composés contenant du soufre tétravalent, dont trois des valences sont saturées par des radicaux organiques. La quatrième valence du soufre peut être reliée au groupe hydroxyle en formant les bases de thioniums, ou bien aux radicaux d'acides organiques ou minéraux en formant les sels de thioniums. Suivant les caractères des trois radicaux organiques reliés au soufre, nous pouvons les classer en trois catégories principales : 1° Les thioniums purement aliphatiques ; 2° Les thioniums mixtes arylaliphatiques ; 3° Les thioniums purement aryliques.

1) *Les thioniums purement aliphatiques*, de types :



ont été trouvés, depuis longtemps, par de nombreux chimistes. Ce sont les mieux connus. Leurs modes de préparation consistent, en général :

a) à partir des sulfures d'alcoyles, puis action des halogénures alcooliques, de l'acide iodhydrique ou de l'iode (1)-(6) :



(1) Von Efele : *Ann. Ch. et Ph.*, 4^e série, III (1864), 473.

(2) Cahours : *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1865), 40.

(3) Dehn : *Ber.*, II (1869), 479.

(4) Schöller : *Ber.*, 7 (1874), 1275.

(5) Cahours : *Ann. Ch. et Ph.*, [5], 10 (1877), 13.

(6) Petain : *Bul. Soc. Chim.*, 49 [I] (1888), 678.

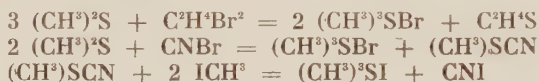
b) à partir d'un mercaptan, puis action des halogénures alcooliques ou de l'acide iodhydrique [voir (2)] :



c) à partir d'un sulfure métallique (K^2S , Na^2S , CdS , SnS) ou du soufre que l'on chauffe avec les halogénures alcooliques (7)-(10) :



D'autre part, les thioniums de cette série ont été préparés aussi par les méthodes suivantes [voir (5)] :



Parmi les sels de thioniums, outre les halogénures, on connaît principalement les nitrates, sulfates, acétates, picrates, chlorates, perchlorates, cyanures et ferrocyanures. Ils ont été préparés généralement par une double décomposition entre les halogénures et des sels correspondants. D'ailleurs, les halogénures donnent, très facilement, des sels doubles notamment avec Cl^2Hg , Br^2Hg , I^2Hg , Cl^3Fe , Cl^4Pt , Cl^2Pb , Cl^2Sn , etc. (11)-(26).

-
- (7) Petain : *Bul. Soc. Chim.*, 50 [II] (1888), 201.
 - (8) Petain : *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série (1890), 164.
 - (9) Masson et Kirkland : *Chem. Soc.*, 28 (1875), 135.
 - (10) Cahours : *Ann. Ch.*, [5], 10 (1877), 13.
 - (11) Krüger : *J. f. p. Chem.*, 14 (1876), 193.
 - (12) Dobbin et Masson : *Chem. Soc.*, 47 (1885), 56.
 - (13) Blomstrand : *J. f. p. Ch.* [2], 38 (1888), 345 et 497.
 - (14) Klinger et Massen : *Liebigs Ann.*, 243 (1888), 193.
 - (15) Petain : *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série, 2 (1889), 159.
 - (16) Klinger et Massen : *Liebigs Ann.*, 252 (1889), 241.
 - (17) Petain : *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série (1890), 164.
 - (18) Hofmann et Rabe : *Zeit. an. Ch.*, 14 (1896), 293.
 - (19) Hofmann et Rabe : *Zeit. an. Ch.*, 17 (1897), 26.
 - (20) Strömholm : *Ber.*, 31 (1898), 2283.
 - (21) Strömholm : *Ber.*, 32 (1899), 2892.
 - (22) Strömholm : *Ber.*, 33 (1900), 823.
 - (23) Smiles : *Chem. Soc.*, 77 (1900), 160.
 - (24) Hilditch et Smiles : *Chem. Soc.*, 91 (1907), 1394.
 - (25) Tinkler : *Chem. Soc.*, 93 (1908), 1611.
 - (26) Balfe, Kenyon et Phillips : *Chem. Soc.* (1930), 2554.

2) *Les thioniums mixtes arylaliphatiques*, dont le soufre est relié soit à la chaîne latérale des carbures,

Groupe A, types :



soit directement à un ou deux carbones du noyau

Groupes B, types :



sont aussi connus.

Les thioniums du groupe A ont été mis en évidence, peu de temps après la connaissance des thioniums purement aliphatiques, par Schöller (27), Cahours (28), puis par Hofmann (29). Ce dernier auteur décrit un dérivé ne contenant plus de radicaux alcoyles (tri-benzylé).

Les méthodes pour préparer un thionium contenant un ou plusieurs radicaux benzyle sont généralement les suivantes (27)-(33) :

a) On fait agir sur le sulfure de benzyle un dérivé halogéné, en présence de chlorure ferrique, et on obtient une combinaison avec le chlorure ferrique comme produit final.

b) On fait agir sur le sulfure de benzyle un alcool benzylique, en présence d'acide sulfurique concentré, et on obtient alors le sulfate.

En ce qui concerne les thioniums du groupe B, c'est en 1905, que Kehrmann et Duttenhöfer (34) ont obtenu, la première fois, les thioniums de ce type.

(27) Schöller : *Ber.*, 7 (1874), 1275.

(28) Cahours : *Ann. Ch.*, [5], 10 (1877), 21.

(29) Hofmann et Ott : *Ber.*, 40 (1907), 4993.

(30) Hildicht : *Chem. Soc.*, 91 (1907), 1398.

(31) Fichter et Sjostedt : *Ber.*, 43 (1910), 3424.

(32) Forster, Cooper et Yarrow : *Chem. Soc.*, 111 (1917), 810.

(33) Steinkopf, Roch et Schültz : *J. f. pr. Ch.*, [2], 113 (1926), 159.

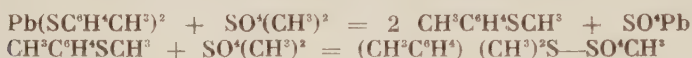
(34) Kehrmann et Duttenhöfer : *Ber.*, 38 (1905), 4197.

On les prépare par :

a) Action du disulfure de diphényle sur l'iodure d'allyle (35);

b) Sulfure de diphényle sur le sulfate diméthylque, que l'on chauffe vers 90-100°. On obtient le dérivé de méthylthiophénylthionium [voir (34)];

c) Le sel de plomb du thiophénol sur le sulfate diméthylque (36)-(38) :



3) Les thioniums purement aryliques, c'est-à-dire, possédant trois radicaux aromatiques liés au soufre par un carbone nucléaire, de types :



sont, jusqu'à présent, peu connus. On n'en a pas encore obtenu par la méthode usuelle de la série aliphatique : addition directe du sulfure et du dérivé halogéné.

Michaelis et Godchaux (39) ont préparé des thioniums dérivés de la diméthylaniline par l'action du chlorure de thionyle sur la mercure diméthylaniline. Ils ont obtenu des produits tels que :



Smiles et Le Rossignol (40) ont obtenu des thioniums dérivés du phénol ou de l'éther phénolique par les méthodes suivantes :

a) Action du chlorure de thionyle sur le phénol ou le phénétol en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

b) Action de la sulfinone sur le phénétol en présence

(35) Steinkopf et Müller : *Ber.*, 56 (1923), 1927.

(36) Kehrmann et Dutienhöfer : *Ber.*, 39 (1906), 3560.

(37) Auwers et Arndt : *Ber.*, 42 (1909), 2713.

(38) Kehrmann et Sava : *Ber.*, 45 (1912), 2896.

(39) Michaelis et Godchaux : *Ber.*, 24 (1891), 757.

(40) Smiles et Le Rossignol : *Chem. Soc.*, 89 (1906), 696.

d'un agent déshydratant (par exemple, l'anhydride phosphorique).

c) Action d'un acide sulfinique sur le phénétol en présence d'acide sulfurique.

D'ailleurs, les auteurs ont prétendu qu'il était nécessaire, pour former des thioniums aryliques, de partir de phénols, d'alcoylphénols ou d'amines substituées, de sorte que la présence des groupes —OH , —OCH^3 , $\text{—OC}^2\text{H}^5$, —NH^2 , etc., augmente la force dirigeante — comme l'appelle Smiles (41) — qui faciliterait la formation des thioniums.

Fuchs et Breuer (42) ont essayé de préparer des thioniums aryliques par un processus analogue à la préparation des carbinols tertiaires, c'est-à-dire par action des alcaliaryles sur les sulfinones ; mais leurs recherches dans ce sens échouèrent.

Récemment, Carré et Libermann (43) ont obtenu le thonium triphénolique par action du chlorure de thionyle sur le phénol sans agent de condensation. Cette méthode est applicable aux ortho et méta-crésols, α et β -naphtols en donnant les thioniums correspondants (44) ; mais elle n'est pas applicable aux phénols p-substitués, comme le p-crésol et le p-chlorophénol, ni à certains phénols o-substitués comme l'ortho-nitrophénol et le gaïacol.

Cependant, il est possible d'obtenir les thioniums dérivés de ces phénols en décomposant par la chaleur le chloro-sulfite aromatique ArOSOCl en milieu de pyridine. Ainsi, Libermann (45) a obtenu des produits tels que :

$\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}\text{Cl}_{(4)}]{}^3\text{SOH}$, $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}(\text{CH}^3)]{}^3\text{SOH}$
et $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}(\text{OCH}^3)]{}^3\text{SOH}$ caractérisés par leurs dérivés tétrabenzoylés.

La réaction de l'acide sulfurique concentré sur les sul-

(41) Smiles et Le Rossignol : *Chem. Soc.*, 93 (1908), 745.

(42) Fuchs et Breuer : *Monat. f. Chem.*, 53-54 (1929), 438.

(43) Carré et Libermann : *C. R.*, 196 (1933), 275.

(44) Libermann : *C. R.*, 197 (1933), 921.

(45) Libermann : *C. R.*, 197 (1933), 1425.

fites neutres d'aryle donnerait des substances que Richter (46) appelle sulfates d'acides triarylorthosulfureux $(\text{ArO})^3\text{SO}-\text{SO}^2-\text{OS}(\text{OAr})^3$. Libermann (47) a constaté que ces sulfates sont en réalité des sulfates de trihydroxy-triarylthioniums $(\text{HOAr})^3\text{SO}-\text{SO}^2-\text{OS}(\text{ArOH})^3$. Ceci nous fournit encore une méthode pour préparer les thioniums.

MM. Courtot et Chiffert (48), sont arrivés à préparer les thioniums aryliques ne contenant aucun groupe phénolique ou alcoylphénolique, mais purement hydrocarbonés, par la réaction de Friedel et Crafts appliquée au chlorure de thionyle avec comme antagonistes les hydrocarbures aromatiques. Ils ont obtenu les thioniums bien cristallisés, sans avoir à les isoler, ni sous forme de sels doubles, ni sous forme de dérivés benzoylés.

Or la condensation directe de la sulfinone et du carbure sous l'influence du chlorure d'aluminium anhydre nous a conduit à l'obtention du chlorure de thonium arylique purement hydrocarboné (49). Cette méthode est applicable à plusieurs sulfinones condensées avec différents carbures. Nous avons donc obtenu de nombreux thioniums aromatiques dont nous avons étudié les propriétés chimiques et physiques.

(46) Richter : *Lieb. Ann.*, 416 (1918), 291.

(47) Libermann : *C. R.*, 198 (1934), 1421.

(48) Courtot et Chiffert : *C. R.*, 194 (1932), 986.

(49) Courtot et Tung : *C. R.*, 197 (1933), 1227.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES CHLORURES DE THIONIUMS

I. — PRÉPARATION DES CHLORURES DE THIONIUMS PAR LA RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

Nous avons d'abord opéré suivant les indications de MM. Courtot et Chiffert (voir Comptes Rendus, 194, 1932, p. 986, et thèse de doctorat d'Université Chiffert, Nancy, oct. 1932, pp. 27-46), en coulant le chlorure de thionyle sur des carbures en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

1) *Chlorure de tri p p' p'' tolylthionium*. — Dans 600 gr. de toluène purifié et sec, nous introduisons 350 gr. de chlorure d'aluminium anhydre, en chauffant vers 35°, pendant une heure environ. Ensuite, nous faisons couler dans cette liqueur une solution de 200 gr. de chlorure de thionyle dans 200 gr. de toluène, en maintenant une température inférieure à 20°. Puis, nous chauffons progressivement jusqu'à 40° et maintenons la masse réactionnelle à cette température pendant quatre heures. Nous hydrolysons ce liquide en le versant sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. Nous séparons la couche toluénique de la couche aqueuse, et nous lavons celle-ci par du toluène et celle-là par de l'eau.

Dans la couche toluénique nous obtenons 180 gr. de p-p' ditolylsulfinone ($F = 93^\circ$). Le rendement observé est de 52 %. A côté de la p-p' ditolylsulfinone, nous trouvons 2 % environ de p-p' ditolylsulfure ($F = 55-56^\circ$).

La couche aqueuse est neutralisée par une solution de carbonate de soude. Nous filtrons le précipité abondant d'alumine et concentrons le filtrat à basse température, sous vide. Puis nous séparons le thionium de la masse minérale par une extraction à l'alcool. Après évaporation de l'alcool, nous reprenons le thionium par l'acétone, dans laquelle il cristallise en petites baguettes ($F = 138-140^\circ$). Ce corps est le monohydrate de chlorure de tri p-p'-p'' tolylthionium. Nous en obtenons 245 gr. Le rendement observé est de 40 %.

Ce monohydrate de thionium perd son eau de cristallisation quand il est chauffé à $60-70^\circ$ sous vide. Le chlorure de thionium anhydre ainsi obtenu est peu soluble dans l'acétone anhydre ; il fond à 228° . Il se dissout, au contraire, dans l'acétone à laquelle on ajoute une petite quantité d'eau légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, et, par évaporation lente de cette solution, il se dépose en gros cristaux transparents fondant à $51-52^\circ$. Ils s'effleurissent même à l'air et surtout par séchage sous vide. Une quantité de 2,1502 gr. de ces cristaux perd 0,2306 gr. après six jours, et après 15 jours, la perte de poids monte jusqu'à 0,2873 gr ; elle ne change plus malgré un séchage encore prolongé. Par le point de fusion de ce corps séché, nous reconnaissons que c'est le tri p-p'-p'' tolylthionium monohydrate précédemment décrit. Par le calcul, nous trouvons le poids moléculaire X du Thionium fondant à $51-52^\circ$ avant le séchage :

$$\begin{array}{rclcl} (2,1502 - 0,2873) & : & 2,1502 & = & 358,7 : X \\ \text{poids du corps séché} & & \text{poids avant séchage} & & (\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4)_3\text{SClH}^2\text{O} \end{array}$$

donc $X = 414$. Pour envisager si ce thionium ($F = 51-52^\circ$) cristallise avec ClH ou non, nous avons dosé le chlore qu'il contient :

Analyse :

Chlore : Subst., 0,2518 gr. ; ClAg, 0,0843 gr. — Tr. : Cl %, 8,28.
Calc. (35,46/414) Cl %, 8,57.

Donc nous voyons qu'il ne contient qu'un atome de

chlore par molécule. La perte de poids mentionnée plus haut, fut 13,21 % du poids initial, soit 55 par molécule. Il est possible que cette perte (55) provienne de trois molécules d'eau ($3 \times 18 = 54$), ou d'une molécule d'acétone (58). Pour vérifier cela, nous avons examiné le liquide libéré en chauffant légèrement une portion de 5 gr. du thionium fondant à 51-52° sous vide. En refroidissant dans un mélange de sel et de glace, nous avons recueilli 0,6 gr. environ d'un liquide qui est solidifié complètement à cette température et ressemble tout à fait à de la glace. Ce liquide ne donne pas sensiblement la réaction de l'acétone par l'essai de formation d'iodoforme. Ainsi, nous pouvons conclure que le thionium fondant à 51-52°, cristallise avec quatre molécules d'eau, trois molécules pouvant être libérées par séchage sous vide en donnant le thionium monohydraté.

2) *Chlorure de tri (diméthyl 2-4 phényl) thionium.* — Pour 400 gr. de métaxylène ($E = 138-140^\circ$) nous utilisons 200 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et 100 gr. de chlorure de thionyle. Le processus opératoire est le même que dans le cas du toluène. Après avoir ajouté tous les réactifs, nous maintenons la liqueur en réaction à 40° pendant quatre heures.

Nous hydrolisons sur de la glace et 30 gr. d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorure de tri (diméthyl 2-4 phényl) thionium, qui n'est pas très soluble dans l'eau, cristallise immédiatement avec une molécule de ClH , par refroidissement de la solution aqueuse acidifiée par ClH . Nous filtrons, lavons plusieurs fois avec du benzène, redissolvons dans l'acétone d'où il cristallise en magnifiques prismes incolores ($F = 86^\circ$). Le rendement est de 50 %.

La solution xylénique nous fournit la tétraméthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone en superbes cristaux incolores ($F = 88^\circ$) avec un rendement de 49 %.

3) *Chlorure de tri (diméthyl 3-4 phényl) thionium.* — Nous dissolvons 200 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 400 gr. d'orthoxylène ($E = 140-142^\circ$) et nous faisons

couler dans cette liqueur 100 gr. de chlorure de thionyle. Le mode opératoire est le même que précédemment. Mais cette fois, nous maintenons la masse réactionnelle à 40° pendant 8 heures, puis nous abandonnons pendant une nuit.

Nous hydrolysons cette liqueur à la manière habituelle. En laissant reposer plusieurs heures, le chlorure de tri (diméthyl 3-4 phényl) thonium cristallise avec une molécule de ClH ; il apparaît entre la couche xylénique et la couche aqueuse. Comme le chlorure de tri-xylyl-thonium, ce thonium n'est pas très soluble dans l'eau. Nous filtrons, lavons avec du benzène et purifions par recristallisation dans l'acétone d'où il cristallise en gros grains fondant à 132°. Le rendement en thonium est de 85 %.

Dans la solution xylénique, nous trouvons la tétra-méthyl 3-4, 3'-4' diphenyl sulfinone. Nous la purifions par distillation sous un vide de 15 mm.; elle passe principalement entre 220 et 230°. Elle cristallise en petits grains fondant à 99°. Le rendement est de 12 %.

En outre, nous obtenons une huile, épaisse et visqueuse, à fluorescence violette verdâtre, qui passe principalement entre 203 et 210° (14 mm.). Cette huile est soluble dans le benzène, l'éther et l'alcool, insoluble dans l'eau ; malgré tous nos efforts, elle refuse de cristalliser.

4) *Chlorure de tri (diméthyl 2-5 phényl) thonium.* — 400 gr. de paraxylène (E = 135-136°), 200 gr. de chlorure d'aluminium anhydre, 100 gr. de chlorure de thionyle. Mode opératoire comme précédemment. La durée de réaction est 8 heures à 40°, puis on laisse à la température ordinaire pendant une nuit.

La couche aqueuse nous donne le chlorure de tri (diméthyl 2-5 phényl) thonium. Avec toutes les précautions possibles, nous n'avons pas réussi à le mettre à l'état cristallin. L'ayant séché à basse température sous vide, il forme une masse transparente et dure comme du verre. Pulvérisé, il donne une poudre qui est très hygroscopique.

Dans cette préparation, nous avons obtenu 160 gr. du thionium. Le rendement est de 50 %.

Après avoir chassé le paraxylène, la liqueur concentrée subit une distillation sous un vide de 15 mm. La portion principale passe entre 215 et 225°. De cette portion, nous obtenons 62 gr. de tétra-méthyl 2-5, 2'-5' diphényl sulfinone tout à fait incolore et bien cristallisée ($F = 72^{\circ}5$). Rendement = 28 %.

Après plusieurs récoltes de cristaux, la liqueur laisse 60-70 gr. d'huile qui ne cristallise plus ni dans l'alcool, ni dans l'éther, ni dans l'acétone ou le chloroforme, mais dont nous n'avons pas précisé la nature.

Résumé. — Etant donnés les résultats que nous avons obtenus ci-dessus et en les comparant avec ceux de MM. Courtot et Chiffert (*loc. cit.*), une chose attire notre attention : c'est l'augmentation de rendement en thionium en cas de sulfination (*) des ortho- et para-xylènes. Nous sommes partis des mêmes proportions de xylène, de Cl^3Al anhydre et de chlorure de thionyle; et nous avons suivi le mode opératoire indiqué par MM. Courtot et Chiffert sauf que nous avons prolongé la durée de réaction. Le rendement en thionium a augmenté ainsi, par le facteur durée, de 50 % à 85 % pour la sulfination de l'ortho-xylène; et pour celle du para-xylène, le rendement a passé à 50 % au lieu de 10-22 % (voir thèse Chiffert, p. 39-46). Ce fait nous a conduit à penser que le thionium se produit par une réaction secondaire qui n'a lieu qu'après la formation de la sulfinone. Cette réaction est vraisemblablement une condensation du carbure avec la sulfinone, sous l'influence de Cl^3Al . Donc, nous croyons qu'il serait possible de préparer des thioniums en partant directement des sulfinones et des carbures.

(*) Ce terme de sulfination a été introduit par Smiles et Le Rossignol (*Chem. Soc.*, t. 89, 1908, p. 696) et désigne l'action du chlorure de thionyle sur les dérivés aromatiques, en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

II. — PRÉPARATION DES CHLORURES DE THONIUMS PAR CONDENSATION DE LA P-P' DITOLYLSULFINONE AVEC LES CARBURES EN PRÉSENCE DE Cl^3Al ANHYDRE.

Dans le but de vérifier si notre supposition est possible ou non, nous commençons à préparer un thonium déjà connu : par exemple le chlorure de tri p-p'-p'' tolylthionium.

1) *Condensation de la p-p' ditolyl-sulfinone avec le toluène* : Dans 500 gr. de toluène pur, nous introduisons 300 gr. de chlorure d'aluminium anhydre en chauffant vers 40° , sans dépasser cette température, et tout en maintenant une agitation mécanique énergique. La liqueur verdit puis noircit, et on observe un dégagement de gaz ClH . La dissolution dure une heure environ. Puis on laisse refroidir jusqu'à 35° .

A cette température nous introduisons, petit à petit, dans la liqueur, 180 gr. de p-p' ditolylsulfinone séchée et pulvérisée. Pendant l'addition de cette dernière, la température s'élève de quelques degrés et la coloration de la liqueur devient plus foncée. Lorsque l'introduction de la sulfinone est achevée, on continue à agiter à 40° durant 8 heures.

Puis, nous hydrolysons la liqueur sur de la glace acidifiée par ClH . L'hydrolyse donne trois couches : une couche toluénique, une couche huileuse, une couche aqueuse. Le thonium, sous forme de chlorure, se trouve principalement dans la couche huileuse ; il est moins soluble dans la couche aqueuse qui est très riche en ion chlore. Nous séparons les trois couches et nous lavons la couche toluénique par de l'eau et extrayons les deux autres au toluène.

Après avoir chassé le toluène par distillation de la couche toluénique, il ne reste que 2 ou 3 gr. de résine. Cela indique que toute la sulfinone est consommée dans cette réaction.

La couche huileuse est neutralisée d'abord par une solution de CO^3Na^2 . Après filtration, concentration, reprise

par l'alcool, évaporation sous vide jusqu'à sec, redissolution dans l'acétone chaude ; en refroidissant sur de la glace cette solution, elle donne immédiatement un produit bien cristallisé et tout à fait blanc. Ce produit possède toutes les propriétés physiques et chimiques du chlorure de tri p-p'-p'' tolylthionium monohydraté.

Nous extrayons plusieurs fois la couche aqueuse au chloroforme. Nous séchons la solution chloroformique sur du sulfate de soude anhydre. Nous filtrons, évaporons sous vide et purifions par recristallisation dans l'acétone. Ceci nous donne encore une portion du thionium.

De cette façon, nous avons obtenu, les deux fractions réunies, 280 gr. de thionium. Le rendement est théorique.

2) *p-p' ditolyl-sulfinone avec benzène.* — Nous dissolvons 100 gr. de Cl^3Al anhydre dans 200 gr. de benzène pur. La dissolution se fait plus difficilement que dans le toluène. Elle s'est effectuée à 40° en quatre heures environ. Ensuite, nous introduisons 60 gr. de p-p' ditolylsulfinone sèche. L'addition de cette dernière produit une élévation modérée de la température, et la liqueur possède une couleur brune noirâtre.

Après 8 heures de réaction, on hydrolyse la liqueur sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. Elle donne trois couches comme précédemment. Nous séparons et nous lavons comme d'habitude.

La couche benzénique ne donne, après avoir chassé le benzène, qu'une trace de résine. Ce fait nous indique que la sulfinone est complètement consommée.

Nous extrayons la couche aqueuse et huileuse par le chloroforme (*). Nous chassons le solvant à basse température sous vide. La masse restée dans le ballon est reprise

(*) Dans ces préparations de chlorures de thioniums, il est beaucoup plus simple d'extraire directement la couche aqueuse et huileuse par le chloroforme, sans se débarrasser préalablement du sel d'alumine par un traitement au carbonate de soude. Les résultats sont généralement satisfaisants. Quelquefois, il arrive qu'une trace du sel d'alumine passe dans l'extrait de chloroforme. Dans ce cas-là, on reprend le produit provenant de l'évaporation de la solution chloroformique par de l'eau. Puis on précipite le sel d'alumine par CO_3Na^2 . On a toujours l'avantage de travailler

par l'acétone anhydre chaude. En refroidissant sur de la glace, elle donne immédiatement un précipité blanc. On filtre et lave plusieurs fois avec de l'acétone anhydre froide. Le lavage acétonique est joint à la liqueur mère, qui donne par évaporation, des cristaux en prismes incolores, que nous étudierons ultérieurement. Le produit pur obtenu par recristallisation de ce produit brut dans l'acétone anhydre, fond à 193-194°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1836 gr. ; SO⁴Ba, 0,1323 gr. ; — Tr. S %, 9,90.
 Cl (Carius) — Subst., 0,2684 gr. ; ClAg, 0,1166 gr. ; — Tr. Cl %, 10,75.
 Cl (volumétrique) — Subst., 0,6416 gr. ; NO³Ag (N = 0,0967),
 20,05 ccm. ; — Tr. Cl %, 10,72.
 C et H — Subst., 0,2384 gr. ; CO², 0,6417 gr. ; H²O, 0,1285 gr. ;
 — Tr. C %, 73,42 ; H %, 6,03.
 Calc. pour C²⁰H¹⁰SCl, S %, 9,81 ; Cl %, 10,85 ; C %, 73,48 ;
 H %, 5,86.

Le chlorure de phényl p-p' ditolylthionium est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique ; il est insoluble dans l'éther, la ligroïne, le benzène, le sulfure et le tétrachlorure de carbone : ainsi il possède des propriétés communes aux thioniums aryliques purement hydrocarbonés. Dans l'acétone anhydre, il est très peu soluble, mais aussitôt que l'on ajoute quelques gouttes d'eau dans ce solvant, il se dissout très facilement. Si on abandonne cette solution en un endroit frais assez longtemps, le thionium cristallise en beaux prismes transparents qui sont identiques avec ceux obtenus de la liqueur mère que nous avons citée plus haut. Ce thionium anhydre est très hygroscopique, tandis que le thionium cristallisé en prismes transparents n'a plus cette propriété et, au contraire, il s'effleurit dans l'air et surtout quand on le sèche dans un

ainsi sur une petite quantité d'alumine. En général, il suffit d'enlever complètement le sel d'alumine par une extraction au chloroforme suivie d'une reprise par l'acétone anhydre.

Cependant, la précipitation de l'alumine convient dans le cas où la formation notable de résines accompagne le thionium. Les résines sont d'abord extraites au benzène, puis la petite quantité restante est captée par le précipité volumineux d'alumine.

dessiccateur à vide. Nous mettons une portion de 2,1090 gr. de ce thionium en beaux prismes dans un dessiccateur à vide, et nous observons que la perte de poids est, après deux jours, 0,1848 gr.; après quatre jours, 0,1942 gr.; après 6 jours, 0,1986 gr.; et après quinze jours, 0,1993 gr., puis elle paraît constante. La perte totale atteint 9,45% du poids initial. Une analyse est effectuée sur ce corps séché.

C et H — Subst., 0,2249 gr. ; CO², 0,5734 gr. ; H²O, 0,1252 gr. ;

— Tr. C %, 69,54 ; H %, 6,23.

Calc. pour C²⁰H¹⁰SCl. H²O ; C %, 69,63 ; H %, 6,14.

Donc nous apercevons qu'il reste encore une molécule d'eau. Nous séchons alors le produit dans un petit ballon sous vide, plongé dans un bain d'huile porté à 110° pendant quelques heures. L'eau perdue est arrêtée par un tube contenant du Cl²Ca anhydre, et le poids perdu de ce produit et capté par Cl²Ca est d'accord avec notre calcul pour le thionium mono-hydraté. De cette façon, nous obtenons le thionium anhydre fondant à 193-194° qui est identique avec celui que nous avons déjà analysé. Ayant déterminé ce thionium mono-hydrate, nous pouvons calculer l'eau de cristallisation dans le thionium cristallisé en beaux prismes. En supposant qu'il cristallise avec trois molécules d'eau, dont deux molécules sont perdues quand il est séché sous vide, il doit donner une perte

$$2 \text{ H}^2\text{O} / \text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{SCl} \cdot 3 \text{ H}^2\text{O} = 36,03 / 380,73 = 9,46 \%$$

qui est d'accord avec la perte observée. Le point de fusion du trihydrate de ce thionium est 62-63°, et celui du mono-hydrate est 125-127° (il fond d'ailleurs mal).

Dans cette préparation, le rendement en thionium, calculé sur la base de la sulfinone utilisée, est presque théorique.

3) *p-p' ditolylsulfinone avec ortho-xylène*. — Dans des conditions opératoires tout à fait analogues aux précédentes, la condensation est effectuée dans une proportion de 100 gr. d'ortho-xylène, 40 gr. de p-p' ditolylsulfinone

et 70 gr. de chlorure d'aluminium anhydre. La dissolution de Cl^3Al dans l'o-xylène se fait facilement avec un dégagement de ClH .

En hydrolysant sur de la glace, cette liqueur donne trois couches. On les sépare et lave comme d'habitude.

La couche xylénique ne donne pratiquement qu'une trace de résine brune verdâtre.

Nous séchons rigoureusement l'extrait chloroformique des couches huileuse et aqueuse à basse température sous vide. Il reste dans le ballon une masse dure et transparente qui pèse 60 gr. Nous la reprenons par l'acétone anhydre chaude. En refroidissant vigoureusement une grande partie du thionium précipite tout de suite à l'état cristallin. On filtre et lave plusieurs fois avec de l'acétone. La purification est faite en répétant la dissolution et la précipitation dans l'acétone. Le produit ainsi obtenu fond à $118-120^\circ$ qui est le point de fusion du chlorure de p-p' ditolyl ortho-xylylthionium anhydre.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2006 gr. ; SO^4Ba , 0,1332 gr. ; — Tr. S %, 9,12.
Cl (volumétrique) — Subst., 0,3946 gr. ; NO^3Ag ($N = 0,0967$),
11,29 ccm. ; — Tr. Cl %, 9,81.
C et H — Subst., 0,1600 gr. ; CO^2 , 0,4349 gr. ; H^2O , 0,0944 gr. ;
— Tr. C %, 74,14 ; H %, 6,60.
Calc. pour $\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{SCl}$ — S %, 9,04 ; Cl %, 10,00 ; C %, 74,44 ;
H %, 6,54.

Après avoir recueilli le thionium anhydre, la solution mère donne des cristaux en petits prismes, quand elle est laissée longtemps dans un endroit frais. Ces cristaux se forment d'abord à la surface de la solution. Aussitôt qu'ils deviennent assez gros, ils tombent au fond du cristalliseur. Ce phénomène indique vraisemblablement que ce thionium absorbe l'humidité de l'air pendant sa cristallisation. Du reste, nous obtenons la même sorte de cristaux quand nous faisons la recristallisation de ce thionium anhydre par dissolution de celui-ci dans l'acétone préalablement additionnée de quelques gouttes d'eau. Nous recueillons les cristaux et nous séchons une portion de 1,8974 gr. dans

un petit ballon rattaché à un tube contenant Cl^2Ca anhydre de sorte que nous pouvons peser ballon et tube pour vérifier le changement de poids avant et après le séchage. Ce séchage est effectué à 105° sous vide. Après une période de plusieurs heures, la perte de poids est 0,1724 gr. ou 9,2 % du poids initial. Le thionium ainsi séché a le même point de fusion que le thionium anhydre. Un calcul effectué avec la présomption que les cristaux contiennent deux molécules d'eau, perdues entièrement pendant le séchage, donne un pourcentage de perte :

$$2 \text{H}^2\text{O} / \text{C}^{22}\text{H}^{25}\text{SCl} \cdot 2 \text{H}^2\text{O} = 36/391 = 9,2 \%$$

d'accord avec le résultat expérimental. Le point de fusion de ce bi-hydrate de thionium est $56-57^\circ$. Ses propriétés physiques n'ont pas de différence avec celles des autres thioniums.

Dans cette préparation, le rendement en thionium est de 80 %. A côté du thionium, il reste 10 gr. environ d'une masse résineuse qui, après une longue période, n'a pas cristallisé.

4) *p-p'* ditolylsulfinone avec para-xylène. — Para-xylène, 100 gr.; chlorure d'aluminium anhydre, 70 gr.; *p-p'* ditolylsulfinone, 40 gr. Mode opératoire comme précédemment.

Après hydrolyse, nous obtenons trois couches. De la couche xylénique, nous récupérons 5 gr. environ de *p-p'* ditolylsulfinone inaltérée et 7 gr. environ de résine brune-jaunâtre.

Les deux couches huileuse et aqueuse donnent 50 gr. d'une masse visqueuse qui possède toutes les propriétés d'un thionium, mais elle est très difficile à faire cristalliser. Nous prenons une portion de 5 gr. dissoute dans 50 cm³ d'eau fortement acidifiée par ClH . Nous précipitons ce thionium par addition, goutte à goutte, d'une solution diluée de chlorure de mercure calculée molécule à molécule. Nous filtrons et lavons le précipité en versant celui-ci dans

de l'eau agitée fortement. Après plusieurs lavages de cette façon, nous essorons et séchons sous siccateur.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,3504 gr. ; SO⁴Ba, 0, 1427 gr. ; — Tr. S %, 5,56.
 Cl (Carius) — Subst., 0,1442 gr. ; ClAg, 0,0979 gr. ; — Tr. Cl %, 16,80.
 C et H — Subst., 0,2974 gr. ; CO², 0,4556 gr. ; H²O, 0,1107 ;
 — Tr. C %, 41,78 ; H %, 4,17.
 Calc. pour C²²H²³SCl Cl²Hg. — S %, 5,12 ; Cl %, 16,99 ; C %, 42,16 ;
 H %, 3,70.

Ce sel double : Cl²Hg et chlorure de p-p' ditolyl para-xylylthionium est tout à fait blanc, très peu soluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme et l'acétone avec lesquels il forme un liquide résineux qui refuse à recristalliser. Il fond à 86-87° avec décomposition.

Cependant, ce thionium sous forme de masse visqueuse commence à cristalliser après une période de huit mois. La cristallisation est très lente. Au bout de 20 mois on a une quantité de cristaux suffisante pour être purifiée. Cette purification se fait péniblement, d'abord parce que la liqueur mère est très visqueuse, ce qui rend la filtration presque impossible, puis la recristallisation dans une solution acétonique est assez lente. Grâce à une cristallisation ultérieure, la purification et la cristallisation deviennent de plus en plus faciles, et nous sommes arrivé, à la fin, à séparer les cristaux en prismes groupés en globes semi-transparents. Ils possèdent une couleur faiblement jaunâtre due, sans doute, à la présence d'une trace de résine. Ces cristaux fondent à 63-65°, sur bloc maquennois, en libérant vraisemblablement l'eau de cristallisation, puis ils se resolidifient en un verre, lorsque la température monte plus haut. Vers 115° ils refondent.

Analyse :

S — Subst., 0,2216 gr. ; SO⁴Ba, 0,1327 gr. ; — Tr. S %, 8,22.
 Cl — Subst., 0,1959 gr. ; ClAg, 0,0706 gr. ; — Tr. Cl %, 8,91.
 Calc. pour C²²H²³SCl + 2 H²O. — S %, 8,21 ; Cl %, 9,08.

Ce bihydrate libère son eau de cristallisation assez facilement dans un siccateur, sous pression ordinaire, il

perd progressivement de poids, et en même temps, il devient opaque. Si on le sèche sous vide à 60°, il perd encore une portion de son poids. La perte totale (9,12 %) montre que ces deux molécules d'eau peuvent être éliminées entièrement. La forme anhydre est très hygroscopique, fondant vers 115°.

5) *p-p'* ditolylsulfinone avec le cumène (isopropylbenzène). Nous mettons en œuvre 100 gr. de cumène (distillé entre 150-153°); 50 gr. de chlorure d'aluminium anhydre; 30 gr. de *p-p'* ditolylsulfinone. En sachant que le chlorure d'aluminium anhydre réagit facilement sur l'isopropylbenzène, nous préférons à priori, maintenir la température de réaction vers 30-35°, sans dépasser 35°. Par ailleurs, le processus est le même que précédemment. On ne remarque rien d'anormal.

Après hydrolyse, la couche cuménique ne contient actuellement que de la résine rouge foncé. Le thonium se trouve dans la couche huileuse et aqueuse. On l'extrait, comme d'habitude, au chloroforme. Puis, on laisse cristalliser dans une solution acétonique.

Ce thonium cristallise aussi difficilement que le chlorure de di-para-tolyl-para-xylyl-thonium. Après plusieurs recristallisations, nous obtenons des cristaux prismatiques associés en grosses étoiles. Ces cristaux sont incolores, non hygroscopiques et semi-transparents, ils fondent à 72-73°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2236 gr. ; SO⁴Ba, 0,1290 gr. ; — Tr. S %, 7,92.
Cl (Carius) — Subst., 0,1862 gr. ; ClAg, 0,0639 gr. ; — Tr. Cl %, 8,49.
C et H — Subst., 0,1998 gr. ; CO², 0,4792 gr. ; H²O, 0,1351 gr. ;
— Tr. C %, 65,41 ; H %, 7,56.
Calc. pour C²³H²⁵SCl. 3 H²O ; — S %, 7,58 ; Cl %, 8,39 ; C %, 65,29 ;
H %, 7,39.

Le trihydrate de ce thonium perd graduellement son eau de cristallisation, en donnant un produit blanc et opaque, quand il est soumis au séchage dans un siccateur à vide. Mais la perte est partielle et nous ne sommes pas arrivé, de cette façon, à obtenir la forme anhydre.

A cause de la cristallisation très lente, on ne sait pas si la liqueur mère va cristalliser encore ou non, en sorte que l'on n'a pas pu calculer exactement le rendement en thionium de cette condensation. En comptant avec les résultats expérimentaux des autres préparations, nous pouvons dire que le rendement est inférieur.

Résumé. — Les résultats indiqués ci-dessus montrent que la p-p' ditolylsulfinone est condensable avec le benzène, le toluène, les méta- et para-xylènes et le cumène. La formation des thioniums est facile; en outre, les rendements sont généralement bons.

III. — CONDENSATION DE LA TÉTRA-MÉTHYL 2-4, 2'-4' DIPHÉNYL SULFINONE AVEC LES CARBURES EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE.

L'obtention de la tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone (ou di-m-xylyl-sulfinone) est effectuée par la réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure de thionyle et le méta-xylène. Le rendement est de 49 % du rendement théorique.

1) *Tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone et toluène.*
On dissout 150 gr. de Cl^3Al anhydre dans 250 gr. de toluène. Puis on ajoute 40 gr. de di-m-xylylsulfinone. Le mode opératoire est le même que celui décrit plus haut.

Après hydrolyse, les couches huileuse et aqueuse donnent 55 gr. d'une masse dure et claire.

Cette masse est très soluble dans l'acétone. Après deux mois environ de repos, cette solution acétonique donne des cristaux en petites étoiles blanches semées dans une liqueur épaisse et visqueuse. C'est avec beaucoup de peine que l'on peut faire la séparation. La solution mère, après un séjour prolongé, abandonne de nouveau des cristaux. Le rendement en thionium atteint 90 %. On fait plusieurs recristallisations, puis on sèche sous vide. Le point de fusion de ce corps séché est de 94° - 97° .

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2702 gr. ; SO⁴Ba, 0,1750 gr. ; — Tr. S %, 8,89.
 Cl (volumétrique) — Subst., 0,7642 gr. ; NO³Ag, 21,35 ccm. (N = 0,0967) — Tr. Cl %, 9,58.
 C et H — Subst., 0,2002 gr. ; CO², 0,5478 gr. ; H²O, 0,1263 gr. ;
 — Tr. C %, 74,63 ; H %, 7,08.
 Calc. pour C²²H²⁸SCl — S %, 8,70 ; Cl %, 9,62 ; C %, 74,85 ;
 H %, 6,84.

2) *Tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphenylsulfinone et ortho-xylène.* — Ortho-xylène, 100 gr. ; Cl³Al, 70 gr. tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphenyl-sulfinone, 40 gr. On a le même mode préparatoire.

L'hydrolyse de la liqueur réactionnelle donne trois couches. On n'a pas trouvé de sulfinone dans la couche xylénique après l'évaporation du solvant.

L'extrait chloroformique des couches huileuse et aqueuse donne 60 gr. environ d'une masse visqueuse, d'où nous obtenons des cristaux en aiguilles transparentes, par une recristallisation de la solution acétonique. Enrobant les cristaux, une liqueur épaisse rend la séparation très difficile. Nous recueillons les cristaux fondant à 60°-61° et nous les séchons sous vide. Une perte de poids correspond à 12,3 %, d'accord avec le calcul admettant le chlorure de thionium cristallisé avec trois molécules d'eau.

Analyse du corps anhydre :

S (Carius) — Subst., 0,2080 gr. ; SO⁴Ba, 0,1279 gr. ; — Tr. S %, 8,44.
 Cl — Subst., 0,5392 gr. ; NO³Ag, 14,47 ccm. (N = 0,0967) ;
 — Tr. Cl %, 9,20.
 C et H — Subst., 0,1700 gr. ; CO², 0,4672 gr. ; H²O, 0,1086 gr. ;
 — Tr. C %, 74,95 ; H %, 7,15.
 Calc. pour C²⁴H²⁷SCl. — S %, 8,37 ; Cl %, 9,26 ; C %, 75,25 ;
 H %, 7,11.

Ce chlorure de di [diméthyl 2-4 phényl ortho-xylil] thionium anhydre est hygroscopique. Il fond d'ailleurs mal à 102-105°.

Résumé. — Dans cette partie, nous avons vu la di-méta-xylilsulfinone se condenser facilement avec le toluène et aussi bien avec l'ortho-xylène. La sulfinone est complète-

ment consommée pendant la réaction et le rendement en thionium, dans les deux cas, est supérieur à 90 %. En comparant ces résultats avec ceux obtenus au moyen de la p-p' ditolylsulfinone, cette sulfinone a la même facilité pour former les thioniums, mais elle donne une petite quantité de résine qui rend la purification des produits un peu pénible.

Smiles et le Rossignol admettent que la présence de certains groupes en position convenable dans les noyaux benzéniques facilite cette réaction, agissent comme force dirigeante et constituent un facteur dominant dans la sulfination. De nos expériences, il résulte que le groupe méthyle agit de ce point de vue comme les groupes OH, OCH_3 , OC^2H_5 , NH_2 , etc., lors de la formation des thioniums. S'il en est ainsi, nous devons nous attendre à rencontrer des difficultés dans la condensation de la diphénylsulfinone elle-même avec les carbures aromatiques.

IV. — CONDENSATION DE LA DIPHÉNYL-SULFINONE AVEC LES CARBURES, ET PRÉPARATION DU CHLORURE DE TRIPHÉNYLTHIONIUM.

Nous avons préparé la diphénylsulfinone par la réaction de Friedel et Crafts. Le chlorure de thionyle (600 gr.) réagissant sur le benzène (1.500 gr.) en présence de Cl^3Al anh. (350 gr.) donne avec un rendement de 93 % de la diphénylsulfinone.

1) *Diphénylsulfinone et méta-xylène.* — On ajoute 100 gr. de diphénylsulfinone dans une liqueur formée par dissolution de 80 gr. de Cl^3Al dans 200 gr. de méta-xylène. La température de réaction est maintenue entre 35°-40°. Après six heures d'action, nous prélevons un échantillon pour examiner si le thionium est déjà formé ou non. S'il est déjà formé, il devrait, comme d'habitude, donner trois couches. L'indication est contraire à ce que nous espérions. Il n'y a aucune évidence de la présence du thionium. Nous ajoutons encore 70 gr. de Cl^3Al et chauffons plus haut,

jusqu'à 55-60°. A cette température, on continue l'agitation pendant 4 heures. Un deuxième échantillon est examiné. La conclusion est négative. Nous ajoutons encore 50 gr. de Cl^3Al et maintenons la température à 100° pendant 4 heures. Cette fois, l'hydrolyse du troisième échantillon donne trois couches très nettes. Alors nous hydrolysons toute la masse, séparons les trois couches, lavons au benzène, extrayons au chloroforme et chassons le solvant à basse température sous vide. A la fin, nous obtenons 163 gr. de thionium brut.

Ce thionium brut est repris par l'acétone chaude. En refroidissant, la solution donne un précipité cristallin blanc. Nous filtrons et lavons avec l'acétone anhydre froide, puis séchons sous vide. Ce produit est hygroscopique. Il fond à 179°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2414 gr.; SO^4Ba , 0,1814 gr.; — Tr. S %, 10,32.
 Cl — Subst., 0,3687 gr.; NO^3Ag ($N = 0,0967$), 11,58 ccm.;
 — Tr. Cl %, 10,77.
 C et H — Subst., 0,1592 gr.; CO^2 , 0,4281 gr.; H^2O , 0,0838 gr.;
 — Tr. C %, 73,34; H %, 5,89.
 Calc. pour $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{SCl}$ — S %, 9,81; Cl %, 10,85; C %, 73,48;
 H %, 5,86.

Après précipitation de ce thionium anhydre, la solution acétonique, pendant une durée de quelques mois, donne deux sortes de cristaux. Ceux qui cristallisent en prismes à base carrée fondent à 123-124° et ceux qui se présentent en longs prismes transparents, fondent à 79-80°. Ces cristaux ne sont plus hygroscopiques. Donc nous pensons qu'ils constituent les deux formes hydratées du thionium. Les cristaux fondant à 123-124° perdent 5,07 % de leur poids initial en séchant sous vide à leur point de fusion; et les prismes fondant à 79-80° perdent 9,72 % de leur poids initial. Calculons pour la formule de ce thionium monohydrate, le pourcentage d'eau soit 5,22; et pour celui de bi-hydrate, soit 9,93. Donc, nous pouvons conclure que les deux formes cristallines sont les mono- et bi-hydrate du thionium. Après la deshydratation des cristaux dans les

deux cas, ils deviennent hygroscopiques et leur point de fusion s'élève à 179°, point qui est exactement le même que celui de la forme anhydre.

Le rendement en thionium de cette préparation est de 95 %.

2) *Diphénylsulfinone et ortho-xylène.* — Nous avons essayé la condensation de la diphénylsulfinone avec l'ortho-xylène. Nous sommes partis de 100 gr. d'o-xylène, 70 gr. de Cl^3Al , 40 gr. de diphénylsulfinone à une température de 70° pendant un jour. Nous avons obtenu 33 gr. de thionium. Le rendement est de 48 %. Ce thionium refuse à cristalliser, par suite, nous n'avons pas approfondi son étude.

3) *Diphénylsulfinone et benzène. — Préparation du chlorure de tri-phénylthionium.* — Ce sera intéressant d'essayer de préparer le triphénylthionium, le prototype de cette série des thioniums aromatiques. Cependant, nous pouvons dire, *a priori*, que ce thionium ne se forme pas facilement, car dans la préparation de la diphénylsulfinone par l'action du chlorure de thionyle, en présence de Cl^3Al , sur le benzène, on est arrivé à un rendement atteignant 97,5 % du rendement théorique (50), tandis que la partie aqueuse formée par l'hydrolyse des produits, après la réaction, a été étudiée par MM. Courtot et Chiffert (51) qui montrent qu'elle ne contient pas de thionium. Les mêmes auteurs essayèrent d'autres méthodes en vue d'obtenir ce thionium : 1° En chauffant la diphénylsulfinone avec le benzène en présence de Cl^3Al dans un tube scellé à 180-190° pendant 8 heures; 2° En chauffant la diphénylsulfinone avec le benzène, en présence d'anhydride phosphorique à 90-95°, 110-120° et 130° pendant deux heures, mais les résultats conduisirent toujours à une formation de résine.

Or, nous avons vu plus haut que la diphénylsulfinone se

(50) Nicolas : Thèse de Doctorat d'Université, Nancy, 1928, p. 14.

(51) Chiffert : Thèse de Doctorat d'Université, Nancy, 1932, p. 69.

condense, en présence de Cl^3Al , avec le méta-xylène, en donnant un rendement presque théorique en thionium, et d'ailleurs elle donne un thionium aussi avec l'o-xylène bien que la réaction ne se produise pas aussi facilement dans ce dernier cas. Ainsi, nous n'avons aucune raison de penser qu'elle ne réagit pas avec les carbures. Cependant, d'un autre côté, le benzène qui se condense facilement avec la p-p' ditolylsulfinone n'est pas non plus la cause de l'échec de cette réaction. Il nous faut donc tenter de déterminer les conditions spéciales dans lesquelles s'effectue la soudure du benzène à la diphénylsulfinone pour engendrer le triphényl-thionium.

Premier essai : Dans 150 gr. de benzène pur, nous ajoutons 100 gr. de Cl^3Al anhydre pulvérisé. La dissolution se fait par agitation mécanique, à 60° , pendant trois heures. Puis nous introduisons 80 gr. de diphénylsulfinone dissoute dans 50 gr. de benzène. La liqueur brune noircit avec une élévation de température de quelques degrés. Ensuite, nous chauffons progressivement jusqu'au point d'ébullition du benzène et maintenons la liqueur à cette température pendant six heures.

Nous hydrolysons cette liqueur par de la glace sur laquelle on ajoute 20 cm^3 de ClH conc. Nous séparons par décantation la partie aqueuse de la partie benzénique. Nous lavons cette dernière plusieurs fois à l'eau. Les deux premiers lavages sont joints à la partie aqueuse, tandis que la partie aqueuse est vigoureusement lavée avec du benzène.

Ayant chassé le solvant de la partie benzénique, il ne reste que quelques grammes de résine au fond du ballon, c'est-à-dire que toute la diphényl-sulfinone est transformée en un produit qui est contenu dans la partie aqueuse.

La partie aqueuse, sale et brune, est d'abord filtrée. Puis nous l'extrayons par le chloroforme qui dissout presque tous les corps organiques et laisse la couche aqueuse incolore et limpide. Nous séchons l'extrait chloroformique sur sulfate de sodium anhydre. Nous filtrons et chassons le chloroforme à basse température, par distillation

sous vide. Il reste 120 gr. d'une masse brune et résineuse qui se solidifie en refroidissant. Ce solide est fragile, hygroscopique, soluble dans l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther. Il est insoluble dans l'acétone rigoureusement sèche, mais soluble dans l'acétone humidifiée. Nous reprenons ce solide par l'eau, dans laquelle il est très soluble, et cette fois, nous acidifions fortement la solution par de l'acide ClH. Un précipité colloïdal et brun surnage. Filtré et soumis à l'analyse qualitative, il renferme du soufre, du chlore et des corps minéraux.

Le filtrat est décoloré par du charbon animal, nous obtenons une solution tout à fait limpide et faiblement jaunâtre. Nous la divisons en deux portions. Nous extrayons une portion au chloroforme. Après l'évaporation de chloroforme, elle donne une résine claire et jaunâtre qui est incristallisable malgré tous nos efforts.

L'autre portion est précipitée par du chlorure de mercure. Le précipité est lavé par l'eau, puis amené à l'état sec. Nous avons effectué un dosage de soufre et de chlore; voici les résultats :

S (Carius) — Subst. 0,4857 gr. ; SO⁴Ba, 0,3342 gr. ; — Tr. S %, 9,40.
Cl (Carius) — Subst., 0,2757 gr.; ClAg, 0,1889 gr.; — Tr. Cl %, 16,98.

Ils ne sont pas d'accord avec les chiffres calculés pour C¹⁸H¹⁵SCl.Cl²Hg, car le soufre doit être 5,62% et le chlore 18,66%. Nous traitons ce sel complexe par une solution de soude, dans laquelle le mercure est précipité comme hydroxyde de mercure et le radical organique passe dans la solution. Après filtration et en acidifiant le filtrat, nous extrayons au chloroforme qui laisse une résine quand le dissolvant est évaporé. Cette résine, par ses propriétés physiques est semblable à celle que nous avons obtenue de la première portion.

Deuxième essai : Dans le premier essai nous avons vu la diphenylsulfinone entièrement passer à l'état de résine. Ce fait conduit à penser que l'insuccès de la formation du tri-phényl-thionium n'est pas dû à la diphenylsulfinone qui

n'a pas réagi mais sans doute à ce qu'il y a une réaction secondaire qui produit de la résine. En vue d'éviter cette réaction secondaire, nous préférons prolonger la durée de réaction à température modérée plutôt que de faire réagir à haute température.

Dans 200 gr. de benzène, nous dissolvons 100 gr. de Cl^3Al en agitant mécaniquement, à 40° , pendant 3 hr. Puis nous ajoutons 90 gr. de diphénylsulfinone dissoute dans 50 gr. de benzène. Nous continuons l'agitation à cette température pendant 8 hr. Ceci fait, nous hydrolysons finalement par de la glace. Nous séparons les deux couches et les lavons bien. Dans la couche benzénique nous récupérons 86 gr. de la sulfinone qui correspond à 95,5% de la quantité ajoutée. Nous traitons, avec tous les soins habituels, la couche aqueuse, et après l'évaporation du solvant de l'extrait chloroformique, il reste 3 gr. environ de solide, blanc-jaunâtre et cristallin. Nous le lavons plusieurs fois avec de l'acétone anhydre dans laquelle il est insoluble. Puis nous le séchons sous vide.

Analyse :

S — Subst., 0,1824 ; SO^4Ba , 0,1485 ; — Tr. S %, 11,19 %.
Cl — Subst., 0,1840 ; ClAg , 0,0846 ; — Tr. Cl %, 11,40 %.
Calc. pour $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{SCl}$; S %, 10,74 ; Cl %, 11,87.

Les résultats trouvés sont très voisins de ceux calculés. La petite différence est probablement due à la présence de résine qui est très difficile à éliminer. Ensuite, nous dissolvons ce corps dans l'eau, extrayons cinq fois au benzène et cinq fois à l'éther. Puis nous précipitons par le chlorure de mercure. Nous filtrons, lavons et séchons.

Analyse :

S — Subst., 0,2408 gr. ; SO^4Ba , 0,1037 gr. ; — Tr. S %, 5,91.
Cl — Subst., 0,2354 gr. ; ClAg , 0,1764 gr. ; — Tr. Cl %, 18,54.
Calc. pour $\text{Cl}^2\text{HgC}^{18}\text{H}^{15}\text{SCl}$; S %, 5,62 ; Cl %, 18,66.

Ce sel Cl^2Hg de chlorure de triphénylthionium est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acétone et le chloroforme dans lequel il passe à l'état résineux. On peut arri-

ver à obtenir des cristaux en aiguilles blanches en versant très lentement la solution diluée de chlorure de thionium dans une solution de chlorure mercurique acidifiée par ClH. Ce sel fond à 214-215° avec décomposition.

Troisième essai : Bien que la présence de chlorure de triphénylthionium fut mise en évidence dans l'essai précédent, le rendement fut si bas, moins de 2 %, qu'il rend cette préparation peu intéressante. En vue d'augmenter le rendement, nous avons fait un essai à la température de 60° tandis que les autres conditions restèrent les mêmes. Le résultat fut le même que le précédent, c'est-à-dire que nous n'avons pu augmenter le rendement par élévation de la température de réaction à 60°.

Quatrième essai : Ayant vu que le Cl^3Al se dissout difficilement dans le benzène, nous avons chauffé, cette fois, le mélange à 80° pendant 3 heures avant l'addition de la diphénylsulfinone. La dissolution était bien meilleure. Après avoir refroidi au-dessous de 40°, nous introduisons la diphénylsulfinone. L'agitation est continue pendant 8 heures. Ensuite, nous hydrolysons la liqueur sur de la glace. Mais cette fois, nous obtenons beaucoup de résine rouge. Nous opérons comme d'habitude, et à la fin, nous ne trouvons qu'une grosse quantité de résine au lieu du thionium cherché.

Cinquième essai : Après cette série d'essais, le seul espoir d'augmenter le rendement était de prolonger la durée de réaction, à température modérée.

Benzène, 500 gr.; Cl^3Al , 150 gr.; diphénylsulfinone, 200 gr. réagissent à 40° pendant quatre jours.

Après hydrolyse, nous retrouvons, dans la couche benzénique, 130 gr. de diphénylsulfinone.

La couche aqueuse est rigoureusement lavée avec du benzène. Nous l'extrayons au chloroforme jusqu'à ce que la dernière extraction ne contienne pratiquement pas de substance organique. Nous chassons le chloroforme par distillation sous vide. Il reste dans le ballon 110 gr. de chlorure de triphénylthionium déjà assez pur et cristallin. Nous

le purifions par recristallisation dans l'alcool ou dans l'acétone additionnée d'une petite quantité d'eau, d'où il précipite en aiguilles blanches fondant à 142-143°.

Nous séchons une portion de ces cristaux à 60° sous vide. Ils perdent du poids.

S. P. 2,0092 gr. poids perdu, 0,1178 gr. perte trouvée, 5,73 %

Perte calculée pour l'élimination d'une molécule d'eau de cristallisation, 5,82 %.

Analyse de ce corps anhydre :

S (Carius) — Subst., 0,1862 ; SO⁴Ba, 0, 1479 ; — Tr. S %, 10,91.

Cl — Subst., 0,5938 gr. ; NO³Ag (N = 0,0967), 20,15 ccm. ;

— Tr. Cl %, 11,64.

C et H — Subst., 0,2984 ; CO², 0,7897 ; H²O, 0,1405 ;

— Tr. C %, 72,17 ; H %, 5,27.

Calc. pour C²⁰H²²SCl ; S %, 10,74 ; Cl %, 11,87 ; C %, 72,32 ;

H %, 5,06.

Ce chlorure de triphényl-thionium possède toutes les propriétés attribuées aux thioniums aryliques purement hydrocarbonés. Le mono-hydrate perd facilement son eau de cristallisation en donnant la forme anhydre. Cette dernière est un peu hygroscopique et fond très irrégulièrement. Sur bloc maquenne, elle commence à fondre vers 230°. Mais cette température n'est pas vraiment son point de fusion, car elle commence à se décomposer. La décomposition est plus rapide au fur et à mesure que la température est plus élevée. Ainsi, à 230° ce thionium anhydre se décompose en 1 minute ; à 240°, il se décompose en 30 secondes ; à 250°, en 20 sec. ; à 260°, en 5 sec., et à 270°, en 2 sec. Dans un tube fermé, il fond à 277° avec décomposition instantanée quand on le jette dans un bain d'air déjà chauffé à cette température.

Nous avons essayé d'oxyder ce thionium par le perhydrol en milieu d'acide acétique chauffé vers 80°. Après évaporation de l'acide acétique, nous avons retrouvé quantitativement le thionium inaltéré.

Dans cette préparation, le rendement en thionium est

de 34 % du rendement théorique. Un essai de prolongation de la durée de réaction jusqu'à 7 jours, n'a pas permis d'augmenter le rendement, et dans un autre essai de 10 jours, il se forma beaucoup de résine.

Résumé. — Bien que la diphenylsulfinone soit condensable avec les carbures en donnant les thioniums correspondants, nous avons trouvé que la condensation dans cette partie se fait un peu difficilement. Pour la préparation de chlorure de diphenyl-méta-xylylthionium, une température relativement haute fut nécessaire pour que la sulfinone réagisse avec le méta-xylène; et dans le cas du diphenyl-ortho-xylylthionium, on obtint un rendement comparativement assez bas.

La condensation de la diphenylsulfinone avec le benzène fut spécialement intéressante. Elle donne le prototype de la série des thioniums aryliques. Pour sa préparation, il est préférable de prolonger la durée de la réaction plutôt que de chauffer à haute température.

V. — CONDENSATION D'UNE SULFINONE NON-SYMETRIQUE AVEC LES CARBURES (*)

D'abord nous préparons la phényl-para-tolyl-sulfinone d'après une série de réactions :

- a) $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^5 + \text{ClSO}^3\text{H} = \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^3\text{H}(1) + \text{ClH}$
 $\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^3\text{H}(1) + \text{ClSO}^3\text{H} = \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{Cl}(1) + \text{SO}^3\text{H}^2$
 $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^5 + 2 \text{ClSO}^3\text{H} = \text{CH}^3(2)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{Cl}(1) + \text{ClH} + \text{SO}^3\text{H}^2$
- b) $2 \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{Cl}(1) + 2 \text{Zn} = [\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2(1)]^2\text{Zn}$
 $+ \text{Cl}^2\text{Zn}.$
- c) $[\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2(1)]^2\text{Zn} + \text{CO}^3\text{Na}^2 = 2 \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{Na}(1)$
 $+ \text{CO}^3\text{Zn}.$
- d) $\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{Na}(1) + \text{ClH} = \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^3\text{H}(1) + \text{ClNa}$
- e) $\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^3\text{H}(1) + \text{ClSO} = \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SOCl}(1) + \text{ClH}$
 $+ \text{SO}^2$
- f) $\text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SOCl}(1) + \text{C}^6\text{H}^5 = \text{CH}^3(4)\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}(1)\text{-C}^6\text{H}^5 + \text{ClH}$

(*) Cette partie du travail a été étudiée par MM. Courtot et Chiffert (*loc. cit.*). Les auteurs n'ont pas séparé les produits à l'état cristallin. Nous aurons intérêt à répéter ce travail pour vérifier la généralité de notre méthode et voir les thioniums portant trois radicaux aromatiques hydrocarbonés différents à l'état pur et bien cristallisés.

a) Dans 7 mol. de toluène on ajoute goutte à goutte 17 mol. de chlorhydrine sulfurique (ClSO^3H) en agitant mécaniquement et en maintenant la température inférieure à 10° . Après quelques heures d'agitation, on hydrolyse la liqueur à très basse température pour éviter la décomposition des produits. Le para-sulfochlorure de toluène ainsi formé cristallise à basse température alors que l'ortho-sulfochlorure reste liquide. On essore et lave avec de l'eau glacée jusqu'à ce que le lavage n'indique plus la présence d'acidité. De cette manière, on a obtenu 520 gr. de para-sulfochlorure.

b) Dans deux litres d'eau, on délaie 500 gr. de poudre de zinc, et on porte le mélange à 45° . On ajoute alors, peu à peu, 500 gr. de para-sulfochlorure de toluène. La température ne dépasse pas 50° . A la fin, on ajoute encore 100 gr. de zinc en poudre et on chauffe un quart d'heure à 70° . Le sel de zinc ($\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}^2$) 2 Zn est insoluble dans l'eau, et on peut le séparer de Cl^2Zn par essorage.

c) On reprend la pâte grise restée sur filtre, et on la met en suspension dans l'eau. On ajoute alors une solution diluée de CO^3Na^2 . Il se fait une double décomposition, et le sel de zinc de l'acide p-toluène-sulfinique donne le sel de sodium qui est soluble dans l'eau. Il suffit donc de filtrer : on a dans le filtrat, le sel de sodium de l'acide sulfinique.

d) On traite ensuite la solution aqueuse de ce sel de sodium par ClH . L'acide para-toluène-sulfinique, pratiquement insoluble dans l'eau froide, précipite, dans un état relativement pur. On en a obtenu 270 gr. après séchage sous vide.

e) Sur 270 gr. d'acide para-toluène-sulfinique sec, on verse la même quantité de Cl^2SO . On laisse agir quelques minutes, puis on termine par un chauffage d'un quart d'heure au bain de vapeur. Ensuite on chasse l'excès de chlorure de thionyle en le distillant à 50° sous vide. Le chlorure d'acide para-toluènesulfinique resté dans le ballon pèse 300 gr.

f) Dans 1600 gr. de benzène on dissout 300 gr. de Cl^3Al , puis on introduit 300 gr. de chlorure d'acide p-toluène sulfinique. La température est maintenue vers 40° . Après 4 heures d'agitation mécanique, on hydrolyse sur de la glace. La phényl-para-tolyl-sulfinone se trouve dans la couche benzénique (B). Après évaporation du solvant, on obtient 300 gr. de cette sulfinone cristallisée. La recristallisation est effectuée dans l'éther de pétrole. Le produit pur se présente en fines aiguilles blanches fondant à 73° .

1) *Chlorure de diphenyl-paratolyl-thionium*. — La couche aqueuse séparée de la couche benzénique (B) après hydrolyse, est d'abord lavée avec le benzène puis extraite au chloroforme. Après élimination totale du chloroforme, nous obtenons le chlorure de diphenyl-para-tolyl-thionium qui paraît d'abord comme un liquide huileux. Nous faisons la cristallisation dans une solution acétonique dans un dessiccateur. Au bout de trois mois environ, ce thionium s'est formé en agglomération cristalline curieuse reproduite dans la photographie ci-jointe.



Ces cristaux sont durs et très hygroscopiques. Ils fondent mal à $232-234^\circ$.

Analyse :

S — Subst., 0,2702 ; SO^*Ba , 0,2078 ; — Tr. S %, 10,56.
Cl — Subst., 0,5124 ; NO^*Ag ($N = 0,0967$), 16,67 cm^3 ;
— Tr. Cl %, 11,16.

C et H — Subst., 0,2144 ; CO^2 , 0,5693 ; H^2O , 0,1098 ;

— Tr. C %, 72,42 ; H %, 5,73.

Calc. pour le chlorure de diphényl-p-tolyl-thionium anhydre :

$\text{C}^{10}\text{H}^3\text{S}\text{Cl}$; S %, 10,25 ; Cl %, 11,34 ; C %, 72,93 ; H %, 5,48.

2) Chlorure de phényl-para-tolyl-ortho-xylyl-thionium.

— Dans 100 gr. d'o-xylène, on dissout 70 gr. de Cl^3Al , puis on introduit 40 gr. de phényl-para-tolyl-sulfinone. On maintient à 40°, avec bonne agitation, pendant 8 heures. Ceci fait, on refroidit et hydrolyse avec les précautions habituelles. On sépare la solution xylénique qui contient la sulfinone n'ayant pas réagi. La couche aqueuse est lavée avec du benzène, puis extraite au chloroforme. Par évaporation du chloroforme, on obtient le thionium brut. Le rendement est de 80 % environ. On le reprend par l'acétone. Dans la solution acétonique, il cristallise en prismes rhomboïdaux, transparents, fondant à 59-60°. Nous séchons une portion de ces cristaux à 60° sous vide. La perte du poids montre 13,2 %. Ce nombre est d'accord avec le calcul supposant que les cristaux perdent 3 molécules d'eau de cristallisation. Le produit anhydre fond à 74-76°.

Analyse :

S — Subst., 0,1984 ; SO^4Ba , 0,1422 ; — Tr. S %, 9,84.

Cl — Subst., 0,2036 ; ClAg , 0,0851 ; — Tr. Cl % 10,34.

C et H — Subst., 0,1882 ; CO^2 , 0,5089 ; H^2O , 0,1129 ;

— Tr. C %, 73,15 ; H %, 6,71.

Calc. pour $\text{C}^{23}\text{H}^{21}\text{S}\text{Cl}$: S %, 9,41 ; Cl %, 10,41 ; C %, 73,97 ;

H %, 6,21.

3) Chlorure de phényl-para-tolyl-méta-xylyl-thionium.

— 100 gr. de méta-xylène ; 70 gr. de Cl^3Al ; 80 gr. de phényl-para-tolyl-sulfinone ; réagissent à 35-40° pendant deux jours. Nous opérons avec tous les soins habituels.

Nous avons retrouvé 15 gr. de sulfinone n'ayant pas réagi. Le thionium correspondant, 80 % environ, est clair, faiblement jaunâtre. Après longtemps (4 mois) sous dessiccateur, il cristallise de sa solution acétonique en petits prismes, dispersés dans une huile épaisse et visqueuse. C'est cette huile qui rend la séparation extrêmement diffi-

cile, pratiquement même impossible. Nous avons essayé de le faire cristalliser dans d'autres solvants, mais nous n'avons pas réussi. Pour l'analyse, nous recueillons, à la main, des cristaux; nous séchons sur papier buvard, nous dissolvons dans l'eau, lavons au benzène et à l'éther, filtrons et extrayons au chloroforme. Quand le chloroforme est complètement chassé, le thionium reste au fond du ballon, dur et transparent comme du verre. Nous le pulvérisons en une poudre blanche fondant à 73-74° qui est très hygroscopique.

Analyse :

S — Subst., 0,1768 ; SO⁴Ba, 0,1250 ; — Tr. S %, 9,71.

Cl — Subst., 0,2110 ; ClAg, 0,0873 ; — Tr. Cl %, 10,21.

C et H — Subst., 0,1616 ; CO², 0,4361 ; H²O, 0,0975 ;

— Tr. C %, 73,60 ; H %, 6,75.

Calc. pour C²²H²¹SCl ; — S %, 9,41 ; Cl %, 10,41 ; C %, 73,97

H %, 6,21.

Résumé. — La sulfinone non-symétrique se condense avec les carbures aussi bien que celle symétrique. Ainsi, nous obtînmes les chlorures de phényl-paratolyl-orthoxylyl et méta-xylylthioniums à l'état cristallin que les auteurs originaux de cette étude n'avait fait qu'entrevoir sous forme de combinaison iodomercurique.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

Dans ce travail, nous avons réussi à généraliser la préparation de chlorures de thioniums aryliques purement hydrocarbonés en partant de sulfinones, symétriques ou non, que nous condensons avec divers carbures en présence de chlorure d'aluminium anhydre. En fait, Smiles et Le Rossignol (52) indiquent qu'ils ont effectué quelques expériences (non décrites du reste) de condensation d'une sulfinone avec le phénétol, en présence de chlorure d'aluminium, mais la réaction n'est de loin pas, suivant ces

(52) Smiles et Le Rossignol : *Chem. Soc.*, 1908, t. 89, p. 698.

auteurs, aussi rapide et complète qu'avec le chlorure de thionyle. Nos résultats montrent que cela nous a conduit, au contraire, à la méthode la plus pratique pour l'obtention de ces thioniums, non seulement du point de vue des rendements en thioniums souvent quantitatifs, mais aussi au point de vue de la pureté des produits qui donnent ultérieurement des thioniums bien cristallisés.

Nous avons effectué la réaction avec plusieurs sulfones et en les condensant avec divers carbures. La condensation eut toujours lieu. Nos expériences indiquent que le thionium qui possède des radicaux phénylés se forme plus difficilement que ceux qui possèdent des radicaux tolyles ou xylyles. Le chlorure de triphénylthionium était de beaucoup le plus difficile à préparer.

Au cours de cette préparation de thioniums, nous avons trouvé qu'il vaut mieux prolonger la durée de la réaction que de chauffer à haute température. L'enlèvement des résines favorise la cristallisation des thioniums. Cela peut être réalisé, par extraction rigoureuse de la couche aqueuse ou huileuse au benzène.

Les thioniums que nous avons préparés se ressemblent dans leurs propriétés. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone humidifiée, le chloroforme, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle ; insolubles dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Ils cristallisent avec de l'eau en donnant plusieurs formes d'hydrates. Ces hydrates perdent leur eau de cristallisation assez facilement, en donnant les chlorures de thioniums anhydres, qui sont généralement hygroscopiques. A haute température, ils se décomposent. Tout cela rend leurs points de fusion mal définis. Ils sont incolores et possèdent un goût très amer, même en solution extrêmement diluée. Le radical chlorure est très mobile, il peut être précipité complètement par le nitrate d'argent. Nous allons étudier leurs propriétés chimiques dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES BASES ET DES SELS DE THONIUMS ARYLIQUES

Le sel de thonium se dissocie dans l'eau ou certains solvants organiques en deux ions. Le radical de « -onium » porte la charge positive et le groupe à côté du radical « -onium » forme l'anion (53) (54) (55).



Dans une solution diluée, la dissociation est complète (56).

Grâce à cette dissociation, de nombreux sels de thioniums sont préparés par double décomposition entre l'halogénure de thonium et un sel ionisable quelconque. La réaction se fait, en général, en milieu aqueux, mais quelques fois aussi dans les solvants organiques. Par exemple :



Se basant sur le même principe, les chimistes — Von Œfele (57), Braun (58), etc. — ont tenté de préparer la

(53) Tseutnerschwer : *J. Soc. phys. chim.*, 33 [7] (1901), 547.

(54) Carrara : *Gazz.*, 33 (1903), 241.

(55) Cavell et Sugden : *Chem. Soc.* (1930), 2572.

(56) Bencowitz et Renshaw : *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), 1904.

(57) Von Œfele : *loc. cit.*, voir (1).

(58) Braun, Teuffert et Weitzbach : *Lieb. Ann.*, 472 (1929), 137.

base de thionium aliphatique par action de l'hydroxyde d'argent sur l'halogénure de thionium :



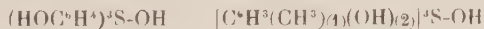
On a observé que les hydroxydes de thioniums sont des bases fortes analogues à la soude ou à la potasse. Elles absorbent CO_2 , chassent NH_3 des sels d'ammonium, bleuisent le tournesol et la phénolphthaléine, précipitent les hydrates métalliques de leurs sels. Mais on a seulement entrevu ces hydroxydes en solution aqueuse et on n'avait pas pu les séparer à l'état cristallin.

Crichton (59), a préparé l'hydroxyde de triméthylthionium par une méthode un peu différente. Il a fait réagir la potasse sur le chlorure de thionium en milieu d'alcool méthylique (ClK formé est insoluble dans le milieu réactionnel). La base ainsi formée ne fut pas séparée à l'état cristallin. Elle doit renfermer 4 à 8 molécules d'eau pour être stable. Une déshydratation plus avancée la décompose.

Dans la série arylique, Michaelis et Godchaux (60) ont séparé une base telle que $[(CH^3)_2N C^6H^4]^3 S-OH + 7H^2O$, qui possède un caractère basique très accusé.

Chiffert a obtenu une base par l'action de HOAg sur le chlorure dans le cas d'un thionium purement hydrocarboné (voir thèse de Chiffert, p. 36).

Récemment, Libermann (61) a préparé des bases de thioniums de la série arylique par une méthode qui paraît assez curieuse. Il fait agir le cyanure de potassium sur le chlorure de thionium en solution alcoolique (95 %). L'hydroxyde se prend immédiatement en masse ; il est suffisamment pur pour l'analyse. De cette façon, il a obtenu les composés tels que



etc.

(59) Crichton : *Chem. Soc.*, 91 (1907), 1793.

(60) Michaelis et Godchaux : *Ber.*, 24 (1891), 757.

(61) Libermann : *C. R.*, 197 (1933), 1425.

En neutralisant les bases de thioniums avec un acide, on obtient les sels de thioniums.

Etant données ces considérations générales sur les bases et les sels de thioniums, nous allons étudier nos résultats expérimentaux.

I. — TRIPHÉNYLTHONIUM

1) *L'hydroxyde de triphénylthionium* n'a pas été séparé à l'état cristallin. Nous le préparâmes par les deux méthodes suivantes :

a) 10 gr. de chlorure de triphénylthionium pur sont dissous dans 50 cm³ d'eau. On traite cette solution avec un excès de HOAg fraîchement précipité. Après un certain temps, on sépare le chlorure d'argent et HOAg en excès par filtration. Le filtrat est concentré à basse température sous vide. Après avoir chassé l'eau, il reste dans le ballon une liqueur épaisse qui possède un caractère basique très accusé. En la laissant assez longtemps dans une atmosphère exempte de gaz carbonique, elle refuse de cristalliser. Elle est soluble dans l'eau, l'acétone et l'alcool méthylique et éthylique, mais insoluble dans le benzène et l'éther. Dans la solution acétonique, cette base réagit sur le solvant en formant une masse brune visqueuse qui possède une odeur caractéristique plutôt agréable. Nous avons essayé de faire la cristallisation dans l'alcool, l'alcool et le benzène (1 : 1), l'acétone et le toluène, mais nous n'avons pas réussi. Si on sèche cette liqueur rigoureusement, elle change graduellement de couleur : de jaune clair à brun foncé. A la fin, elle se résinifie et se solidifie. La masse ainsi obtenue n'est pas complètement soluble dans l'eau.

Cependant, cette liqueur épaisse cristallise lentement dans une atmosphère ordinaire. En analysant les cristaux ainsi formés, nous avons trouvé que ce n'est plus la base mais le bicarbonate de triphénylthionium que nous allons étudier plus loin.

b) 10 gr. de chlorure de triphénylthionium pur sont dissous dans l'alcool méthylique anhydre. On ajoute une quantité exactement calculée de potasse en solution dans l'alcool méthylique. Le chlorure de potassium formé est insoluble dans ce solvant, et on le sépare par filtration. La solution alcoolique, contenant la base de thionium, est évaporée sous vide. Après concentration, la liqueur devient épaisse, elle possède une odeur d'anisol. Cette liqueur refuse à cristalliser et se résinifie comme précédemment. Une sorte d'huile surnage la masse résinifiée ; elle est soluble dans le benzène, mais insoluble dans l'eau. Au sein de la résine, on trouve quelques cristaux qui, après purification par recristallisation dans le benzène, sont identifiés comme diphénylsulfinone.

2) *Bicarbonate de triphénylthionium*. — Au cours de la préparation de l'hydroxyde de ce thionium, nous avons obtenu un produit provenant de la cristallisation lente d'une solution aqueuse de cette base dans l'atmosphère ordinaire. Ce produit est recristallisé dans l'acétone additionnée de quelques gouttes d'eau, d'où on obtient des cristaux en grosses étoiles blanches fondant à 174-175° (déc.).

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1622 gr. ; SO^4Ba , 0,1140 gr. ; — Tr. S %, 9,65.
C et H — Subst., 0,1859 gr. ; CO^2 , 0,4521 gr. ; H^2O , 0,0967 gr. ;
Tr. C %, 66, 33 ; H %, 5,83.
Calc. pour $(\text{C}^6\text{H}_5)^3\text{S}\cdot\text{HCO}^3\cdot\text{H}^2\text{O}$ — S %, 9,73 ; C %, 66,63 ; H %, 5,30.

La solution aqueuse de ce bicarbonate de triphénylthionium monohydraté donne une réaction basique au tournesol.

3) *Picrate de triphénylthionium*. — En le traitant avec de l'acide chlorhydrique, ce bicarbonate dégage du gaz carbonique. Si l'on traite ce bicarbonate en solution alcoolique avec une quantité, calculée molécule à molécule, d'acide picrique dissous dans le même solvant, on voit le même dégagement de CO^2 . En même temps le picrate se forme ; on le purifie par recristallisation dans l'acétone et

l'alcool. Le produit pur forme des aiguilles fines jaune faible, il fond à 129-130°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1606 gr. ; SO⁴Ba, 0,0792 gr. ; — Tr. S %, 6,77.
Calc. pour (C⁶H⁵)³S-OC⁶H³(NO²)³ — S %, 6,53.

4) *Nitrate de triphénylthionium*. — En traitant 20 gr. de chlorure de triphénylthionium dissous dans 200 cm³ d'eau avec une solution aqueuse contenant 11 gr. de NO³Ag, une précipitation massive de ClAg est immédiate. On filtre et dans la liqueur renfermant le nitrate de thionium et encore un peu de chlorure, on précipite ClAg quantitativement par une solution titrée de nitrate d'argent. Après avoir enlevé ClAg, on évapore à sec la solution de nitrate de thionium sous vide. On reprend le produit blanc, déjà cristallisé, par l'acétone additionnée d'une quantité d'eau juste suffisante pour le dissoudre. Dans la solution acétonique, ce nitrate cristallise en prismes incolores transparents fondant à 76-77° (dans un capillaire fermé). Ces cristaux perdent facilement leur eau de cristallisation et deviennent blancs, opaques. Une détermination de cette eau de cristallisation montre que les prismes transparents sont le mono-hydrate du nitrate :

Subst., 2,7698 gr. La perte : 0,1472 gr. ; — Tr. 5,31 %.
La perte exigée par le monohydrate — Calc. 5,24 %.

Le nitrate de thionium anhydre fond à 225° (cor.).

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1810 ; SO⁴Ba, 0,1337 ; — Tr. S %, 10,14.
Calc. pour (C⁶H⁵)³S-NO³ — S %, 9,86.

5) *Perchlorate de triphénylthionium*. — Dans une solution aqueuse, le chlorure de triphénylthionium est précipité par l'acide perchlorique à 20 % en donnant le perchlorate de ce thionium. La recristallisation se fait dans une solution d'acétone et d'eau (4 : 1). Les cristaux en lamelles blancs fondent à 202-203°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1726 gr. ; SO^4Ba , 0,1102 gr. ; — Tr. S %, 8,77.
Cl (Carius) — Subst., 0,1803 gr. ; ClAg 0,0725 gr. ; — Tr. Cl %, 9,95.
Calc. pour $(\text{C}^6\text{H}^5)_3\text{S}\cdot\text{ClO}^4$ — S %, 8,84 ; Cl %, 9,98.

Ce perchlorate est peu soluble dans l'eau. Il brûle avec déflagration. Il est non-hygroscopique et stable.

II. — p-p'-p'' TRITOLYLTHIONIUM

1) La base de p-p'-p'' tritolylthionium a été préparée par les deux méthodes décrites plus haut : a) En traitant le chlorure de thionium dans une solution aqueuse avec l'hydroxyde d'argent en excès ; b) En traitant le chlorure avec une quantité calculée de potasse caustique en milieu d'alcool méthylique.

Par la première méthode, nous avons obtenu la base dans une solution aqueuse très basique qui, après concentration à basse température sous vide, donne une liqueur épaisse. Cette liqueur refuse à cristalliser bien qu'elle ait été soumise à un refroidissement vigoureux. Au contraire, elle se décompose et se résinifie graduellement quand on la sèche dans un siccateur, sous vide.

Cependant, cette liqueur cristallise très bien quand elle est exposée à une atmosphère contenant CO^2 . L'analyse de ces cristaux montre que c'est le bicarbonate de p-p'-p'' tritolylthionium que nous allons étudier plus loin.

Par la deuxième méthode, nous avons obtenu également une solution alcoolique très basique. Cette solution donne du bicarbonate quand on la laisse cristalliser dans une atmosphère de CO^2 . Si l'on concentre sous vide, elle se décompose en donnant un solide et une huile. Ce solide est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le benzène d'où il cristallise en longues aiguilles blanches que nous reconnaissons, par leur point de fusion (56°), être du p-p' ditolylsulfure. Ce sulfure est d'ailleurs définitivement caractérisé par la formation de p-p' ditolylsulfone ($F = 157\text{-}158^\circ$). (L'oxydation se fait par le perhydrol en milieu d'acide acétique.)

A côté du sulfure, la décomposition donne une huile qui possède une odeur très agréable qui rappelle tout de suite l'odeur d'anisol. On la sépare du p-p' ditolylsulfure par filtration et puis on distille. Elle bout à 65°5 sous 12 mm. A la pression de 749 mm. elle distille entre 174 et 175°. C'est le point d'ébullition du para-méthoxytoluène. L'indice de réfraction est $N_D^{20} = 1,6752$.

Pour préciser que ce produit est définitivement le para-méthoxy-toluène, nous l'avons condensé avec l'acétate mercurique. 2,7 gr. de l'acétate basique de mercure $(CH_3COO)(OH)Hg$ sont dissous dans 15 cm³ d'eau additionnée de 0 gr. 6 d'acide acétique. Nous ajoutons 1 gr. de ce produit. Le mélange est chauffé sur bain-marie, pendant une demi-heure, puis on laisse cristalliser. Après 5 ou 6 jours, cette huile est complètement solidifiée. On décante la solution claire, et on lave le solide avec de l'eau. On le redissout dans l'alcool d'où il cristallise en aiguilles blanches fondant à 132-133°, point qui est exactement le même que celui du composé $3 C_6H_4(CH_3)_{(1)}(OCH_3)_{(1)}-(CH_3COO)_2 Hg-2HgO$ (62). Donc nous constatons que notre produit est bien le para-méthoxy-toluène.

Somme toute, nous n'avons pas réussi à obtenir la base de p-p'-p'' tritolythionium à l'état cristallin. Dans le premier cas, cette base se résinifie au cours de la concentration, et dans le deuxième, elle se combine avec l'alcool méthylique en formant un produit intermédiaire qui se décompose facilement en donnant le p-p' ditolylsulfure et le para-méthoxy-toluène.

2) *Bicarbonate de p-p'-p'' tritolythionium*. — Rappelons-nous que la base de ce thionium cristallise lentement de la solution aqueuse dans une atmosphère contenant CO². En traitant ces cristaux avec un acide, on a observé un dégagement de gaz carbonique. Ce fait nous a conduit à penser que ce produit cristallisé est le carbonate ou le bicarbonate de thionium.

(62) Manchot et Bössenecker : *Lieb. Ann.*, 421 (1920), 337.

Nous purifions, d'abord, ce produit par recristallisation dans l'acétone. Cependant, ce produit est peu soluble dans l'acétone anhydre. Il est nécessaire d'ajouter une petite quantité d'eau pour faciliter la dissolution. De cette solution, on a obtenu des cristaux en longues aiguilles (3 cm.) incolores, fondant à 118-119°. Nous laissons une partie de ces cristaux dans la solution mère dans le but d'obtenir des cristaux encore plus beaux. Mais au lieu de grossir, les cristaux se redissolvent graduellement dans la solution ; car l'acétone s'évapore plus vite que l'eau et la teneur en eau de cette solution devient de plus en plus riche, en sorte qu'elle redissout les cristaux. Cependant, l'évaporation lente de cette solution laisse déposer de nouveau des prismes transparents fondant à 60-61°.

L'analyse du corps fondant à 118-119° répond à la formule du bicarbonate de tritolythionium bihydraté.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1630 gr. ; SO^4Ba , 0,0978 gr. ; — Tr. S %, 8,24.
C et H — Subst., 0,2469 gr. ; CO^2 , 0,5918 gr. ; H^2O , 0,1497 gr. ;
— Tr. C %, 65,37 ; H %, 6,79.
Calc. pour $(\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{SHCO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; S %, 7,97 ; C %, 65,63 ; H %, 6,52.

Ce produit élimine 8,75 % de son poids d'eau quand il est soumis à un séchage énergique (le chiffre exigé par la théorie = 8,94 %). Le produit anhydre ainsi obtenu fond à 144-145°.

Le corps fondant à 60-61° élimine 12,79 % de son poids en donnant une substance fondant au même point que le composé déshydraté obtenu en premier lieu. Ainsi, ce corps-là est le trihydrate du bicarbonate. (L'eau de cristallisation calculée pour le trihydrate = 12,82 %.)

Ce bicarbonate possède un caractère basique tant au tournesol qu'à la phénolphtaléïne.

3) *Picrate de p-p'-p'' tritolythionium*. — Nous avons préparé ce picrate en traitant le bicarbonate avec une quantité calculée molécule à molécule d'acide picrique, en milieu alcoolique. La réaction quantitative est accompagnée d'un dégagement de CO^2 . Le produit cristallisé de

l'alcool est déjà pur. On le recristallise dans l'acétone. Point de fusion = 154°5.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1695 gr. ; SO⁴Ba, 0,0762 ; — Tr. S %, 6,16.
Calc. pour (CH³C⁶H⁴)³SOC²H²(NO²)² — S %, 6,01.

Nous avons obtenu quantitativement le même picrate en chauffant sur bain-marie une molécule de chlorure de p-p'-p'' tritolythionium avec une molécule d'acide picrique en solution alcoolique. Ce picrate est moins soluble dans l'alcool que le chlorure et l'acide picrique.

4) *Sulfate de p-p'-p'' tritolythionium.* — Pour obtenir le sulfate et d'autres sels de ce thionium, nous avons d'abord préparé la base par action de HOAg sur le chlorure en solution aqueuse. Nous divisons cette solution de la base en quatre portions.

Dans la première portion, nous ajoutons par titrage l'acide sulfurique dilué jusqu'à neutralité au méthylorange. En évaporant cette solution, nous obtenons le sulfate neutre. La recristallisation se fait dans l'acétone d'où il cristallise en beaux prismes incolores fondant à 119-120°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1800 gr. ; SO⁴Ba, 0,1759 gr. ; — Tr. S %, 13,42.
Calc. pour [(CH³C⁶H⁴)³S]²-SO⁴ — S %, 13,61.

La solution aqueuse de ce sulfate est pratiquement neutre.

5) *Acétate de p-p'-p'' tritolythionium.* — La seconde portion de cette solution de base est réservée à la préparation de l'acétate. On traite avec un excès d'acide acétique. Après évaporation du solvant, il reste une huile épaisse, qui refuse à cristalliser pendant une longue période ; nous n'avons pas approfondi son étude.

6) *Oxalate acide de p-p'-p'' tritolythionium.* — Nous neutralisons la troisième portion de la solution de base par l'acide oxalique. L'évaporation de l'eau laisse déposer un produit que nous purifions par recristallisation dans

l'acétone. Il cristallise en petites baguettes incolores fondant à 180°5.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1735 gr. ; SO⁴Ba, 0,1063 gr. ; — Tr. S %, 8,41.
C et H — Subst., 0,1650 gr. ; CO², 0,4242 gr. ; H²O, 0,0886 gr. ;
— Tr. C %, 70,14 ; H %, 6,01.
Calc. pour (CH³C⁶H⁴)³S-OOC-COOH — S %, 8,13 ; C %, 70,01 ;
H %, 5,63.

7) *Tartrate acide de p-p'-p'' tritolylthionium*. — Enfin, la quatrième portion de la solution de base est neutralisée par l'acide tartrique. Le produit pur cristallise en prismes de la solution acétonique. Il fond à 72°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1917 gr. ; SO⁴Ba, 0,0987 gr. ; — Tr. S %, 7,07.
C et H — Subst., 0,1655 gr. ; CO², 0,3992 gr. ; H²O, 0,0889 gr. ;
— Tr. C %, 65,78 ; H %, 6,01.
Calc. pour (C⁶H⁵)³-SC⁶H⁵O⁶ — S %, 7,06 ; C %, 66,04 ; H %, 5,77.

8) *Nitrate de p-p'-p'' tritolylthionium*. — Par titration d'une quantité connue de chlorure au nitrate d'argent, Chiffert (63) a obtenu le nitrate mono-hydraté qui fond à 67-68°. Nous avons reproduit ce composé et obtenu le nitrate anhydre par cristallisation de l'acétone anhydre. Il fond à 178°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1716 gr. ; SO⁴Ba, 0,1114 gr. ; — Tr. S %, 8,92.
Calc. pour (C⁶H⁵)³S-NO³ — S %, 8,73.

9) *Perchlorate de p-p'-p'' tritolylthionium*. — Ce produit est préparé en traitant le chlorure en solution aqueuse avec l'acide perchlorique à 20 %. Au lieu de l'acide perchlorique on peut utiliser aussi la solution de perchlorate de potassium. La précipitation est immédiate, car le perchlorate du thionium est insoluble dans l'eau. On filtre et redissout dans un mélange d'acétone et d'eau (4 : 1), d'où on obtient de longues aiguilles blanches fondant à 199°.

(63) Chiffert : Thèse de Doctorat d'Université, Nancy, 1932, p. 37.

Ce perchlorate brûle avec déflagration très brutale, par suite, nous préférons doser le soufre par la méthode de Kahane (64).

Analyse :

S (Kahane) — Subst., 0,2320 gr. ; SO^2Ba , 0,1298 gr. ; — Tr. S %, 7,68.
Calc. pour $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{S}\cdot\text{ClO}^4$ — S %, 7,92.

III. — TRI [DIMÉTHYL 3-4 PHÉNYL] THIONIUM (OU TRI-ORTHO-XYLYL-THIONIUM)

1) *L'hydroxyde*. — Le chlorure de tri-ortho-xylyl-thionium que nous avons obtenu au premier chapitre était sous forme de chlorhydrate. Dans le but de préparer l'hydroxyde, il vaut mieux que nous prenions le chlorure libre. On sait que la molécule de ClH est labilement fixée, et le thionium la perd par un séchage prolongé sous vide potassique. Mais, de cette manière, l'élimination de ClH n'est pas complète (thèse de Chiffert, p. 41).

La solution aqueuse du chlorure de tri-ortho-xylyl-thionium chlorhydraté est acide. Nous neutralisons avec CO^3Na^2 . Nous évaporons à sec la solution, et reprenons le produit par l'alcool absolu dans lequel ClNa est insoluble. Nous recristallisons le chlorure dans l'eau, d'où nous obtenons de beaux cristaux incolores et transparents ($F = 124^\circ$). Ainsi, la solution aqueuse est neutre.

Analyse :

Cl — Subst., 0,2842 gr. ; ClAg , 0,0933 gr. ; — Tr. Cl %, 8,12.
Calc. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{27}\text{SCl}\cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ — Cl %, 8,45.

Ces nombres correspondent au bihydrate du thionium.

Nous avons déterminé l'eau de cristallisation par la méthode habituelle. Les résultats sont en accord.

Subst., 1,0411 gr. ; poids perdu, 0,0872 gr. ; — Tr. H^2O %, 8,38.
Calc. pour le bihydrate du thionium — H^2O %, 8,59.

Ce thionium anhydre fond à $152\text{-}153^\circ$.

(64) Kahane : *C. R.*, t. 198 (1934), 372 ; et *Bul. Soc. Chim.*, 5^e I (1934), 280.

A partir du chlorure de ce thionium bihydraté, nous préparons l'hydroxyde par action de HOAg en milieu aqueux. Le mode opératoire est le même que dans la préparation des bases de triphényl et de tritolylthionium. Après avoir évaporé la solution à basse température sous vide, nous apercevons des cristaux incolores baignés par une liqueur épaisse. Nous filtrons, en absence de CO_2 , sur un entonnoir à plaque de verre. Nous redissolvons ces cristaux dans l'eau exempte de CO_2 . En évaporant la solution à basse température à l'abri de CO_2 , le produit se sépare de nouveau en cristaux incolores.

Ces cristaux sont très délicats. Leurs surfaces paraissent un peu humides. Nous en avons séché une portion dans un siccateur sur la soude caustique. Il faut bien faire attention pour éviter un sur-séchage. Aussitôt qu'ils deviennent secs, ils commencent à changer de couleur : de jaune rougeâtre ils passent à brun foncé et à ce moment, ils ne sont plus solubles complètement dans l'eau. Souvent, il arrive un stade où la portion extérieure a déjà changé de couleur tandis que la portion intérieure reste encore humide. Il est préférable de sécher, dans siccateur, le produit placé uniformément sur une assiette poreuse et couvert par un verre de montre. Malgré cela, nous ne sommes pas bien sûr que le séchage soit homogène.

D'ailleurs, ce produit ne peut pas être conservé pendant une longue période. Dans un flacon fermé, il change graduellement de couleur, même dans un endroit frais et sombre. Probablement, ce changement de couleur est dû à une résinification et décomposition, parce que le produit provenant de ce changement possède une odeur phénolique, et en même moment devient très visqueux.

Quand les cristaux sont exposés à l'air, on observe un changement d'abord à la surface, puis il s'étend progressivement jusqu'à l'intérieur. Ils s'effleurissent en donnant un produit que nous connaissons ultérieurement : c'est le bicarbonate du thionium.

L'analyse s'effectue sur une portion soigneusement séchée.

S (Carius) — Subst., 0,2923 gr. ; SO^4Ba , 0,1558 gr. ; — Tr. S %, 7,32.
 C et H — Subst., 0,3460 gr. ; CO^2 , 0,8059 gr. ; H^2O , 0,2532 gr. ;
 — Tr. C %, 63,52 ; H %, 8,19.
 Calc. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{27}\text{S}\cdot\text{OH} + 5 \text{H}^2\text{O}$ — S %, 7,06 ; C %, 63,35 ; H %, 8,43.

Ce produit fond à 82-84°.

Cet hydroxyde possède un caractère basique très accusé. La solution aqueuse concentrée attaque le papier filtre comme une solution de soude caustique. Nous avons déterminé le pH de sa solution aqueuse, que nous étudions au dernier chapitre.

2) *Le bicarbonate.* — La base de thionium absorbe CO^2 en formant le bicarbonate. Nous avons préparé d'abord la base en traitant une quantité connue de chlorure avec la potasse exactement calculée, molécule à molécule, en milieu d'alcool méthylique. Nous essorons ClK et laissons la solution alcoolique cristalliser dans l'atmosphère ordinaire. La cristallisation est beaucoup plus rapide si on fait passer dans cette solution un courant de gaz carbonique. Le produit est recristallisé dans l'acétone, additionnée de quelques gouttes d'eau, d'où on obtient de beaux prismes à base hexagonale, incolores et semi-transparents, fondant à 174° (déc.).

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1959 gr. ; SO^4Ba , 0,1076 gr. ; — Tr. S %, 7,54.
 C et H — Subst., 0,1857 gr. ; CO^2 , 0,4751 gr. ; H^2O , 0,1222 gr. ;
 — Tr. C %, 69,78 ; H %, 7,36.
 Calc. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{27}\text{SHCO}^3\cdot\text{H}^2\text{O}$ — S %, 7,52 ; C %, 68,89 ; H %, 7,09.

Ce monohydrate du bicarbonate perd son eau de cristallisation par séchage sous vide. Avec ClH , il dégage CO^2 . La solution aqueuse est basique. Le pH atteint jusqu'à 8,2 (voir chapitre V).

3) *Le sulfate.* — Nous avons préparé le sulfate à partir de la base en la neutralisant avec de l'acide sulfurique. Le produit pur est obtenu par cristallisation dans une solution acétonique. Point de fusion = 268-269°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1542 gr. ; SO⁴Ba, 0,1404 gr. ; — Tr. S %, 12,50.
Calculé pour [C²⁴H²⁷S]²SO⁴ — S %, 12,20.

La solution aqueuse est pratiquement neutre.

4) *L'oxalate acide*. — De la même façon, nous avons préparé l'oxalate acide de ce thionium.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1982 ; SO⁴Ba, 0,1018 ; — Tr. S %, 7,05.
C et H — Subst., 0,1463 ; CO², 0,3678 ; H²O, 0,0915 ;
— Tr. C %, 68,56 ; H %, 7,00.
Calc. pour C²⁴H²⁷SC²O⁴H-H²O — S %, 7,06 ; C %, 68,68 ; H %, 6,66.

Ce mono-hydrate fond à 127-128°. Il perd son eau de cristallisation en séchant sous vide. Le produit anhydre fond à 194° (déc.).

Nous avons tenté de préparer l'oxalate neutre par chauffage sur bain-marie de 0,002 mol. de la base avec 0,001 mol. d'acide oxalique en solution aqueuse. L'évaporation sous vide laisse déposer des cristaux que nous séparons et purifions par plusieurs recristallisations dans l'acétone. Nous trouvâmes que le produit final était l'oxalate acide du thionium.

À côté de cet oxalate, un produit, cristallisé lentement de la solution après la récolte de l'oxalate, fut caractérisé comme bicarbonate de tri-ortho-xylyl-thionium. Ainsi, l'action de l'acide oxalique sur la base de thionium donne toujours l'oxalate acide de thionium correspondant.

5) *Le perchlorate*. — En traitant une solution de chlorure de tri-o-xylyl-thionium soit par l'acide perchlorique à 20 %, soit par une solution de perchlorate de sodium, nous obtenons immédiatement un précipité blanc. Ce précipité cristallise en belles aiguilles dans une solution d'acétone et d'eau. Il fond à 204-205°, et brûle avec déflagration.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1460 gr. ; SO⁴Ba, 0,0790 gr. ; — Tr. S %, 7,43.
Calc. pour C²⁴H²⁷S-ClO⁴ — S %, 7,18.

6) *Le nitrate.* — Le nitrate a été d'abord préparé par l'action de NO^3Ag sur le chlorure de ce thionium en solution aqueuse. Mais nous avons trouvé que ce produit est peu soluble dans l'eau. Il précipite avec le chlorure d'argent ; nous le séparons donc de ce dernier par extraction à l'acétone.

Ayant vu que ce nitrate est peu soluble dans l'eau, nous essayons de le préparer par précipitation avec de l'acide nitrique dilué, ou encore mieux, avec le nitrate de sodium dans une solution aqueuse du chlorure. Dans les deux cas, nous avons obtenu presque quantitativement le même nitrate. Ce nitrate a été purifié par recristallisation dans un mélange d'acétone et d'eau. Le produit pur fond à $103-104^\circ$. La solubilité dans l'eau à $17^\circ 5$ est 3,30 gr. par litre.

Analyse :

S — Subst., 0,1792 gr. ; SO^4Ba , 0,1027 gr. ; — Tr. S %, 7,87.
Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{27}\text{S}-\text{NO}^3$ — S %, 7,83.

7) *Le nitrite.* — Par une double décomposition entre le nitrite de sodium et le chlorure de tri-ortho-xylyl-thionium, nous avons obtenu le nitrite de thionium qui est peu soluble dans l'eau. La recristallisation se fait dans un mélange d'acétone et d'eau, d'où on obtient le produit en petits prismes transparents fondant à $109-110^\circ$. La solubilité dans l'eau à 19° est 11,50 gr. par litre.

Analyse :

S — Subst., 0,1923 gr. ; SO^4Ba , 0,1126 gr. ; — Tr. S %, 8,04.
Calc. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{27}\text{S}-\text{NO}^2$ — S %, 8,15.

IV. — $\text{TRI}[\text{DIMÉTHYL 2-4 PHÉNYL}]\text{THIONIUM}$ (OU TRI-MÉTA-XYLYL-THIONIUM)

1) *L'hydroxyde.* — De même que le chlorure de tri-ortho-xylyl-thionium cristallise avec une molécule de ClH , de même le chlorure de tri-méta-xylyl-thionium que nous avons obtenu au premier chapitre était sous forme de chlorhydrate. Cette molécule de ClH est labilement fixée

au thionium, et on peut l'enlever par neutralisation au carbonate de soude. Puis on évapore à sec la solution, reprend le thionium par l'alcool absolu. Le produit pur est obtenu par recristallisation dans une solution acétonique.

Après l'élimination de cette molécule de ClH, ce chlorure de thionium ne cristallise pas si bien que le chlorhydrate. Les cristaux sont fragiles et un peu onctueux. Au contraire du chlorure de tri-ortho-xylyl-thionium, il est très soluble dans l'eau. L'analyse des cristaux obtenus de la solution acétonique montre que ce sont les tétrahydrates. Point de fusion = 59-60°.

Analyse :

Cl — Subst., 0,2692 gr. ; ClAg, 0,0837 gr. ; — Tr. Cl %, 7,69.

Calc. pour $C^{24}H^{27}S\dot{C}l + 4 H^2O$ — Cl %, 7,80.

A partir du chlorure libre, nous préparons l'hydroxyde de ce thionium par action de HOAg en milieu aqueux. Après filtration de ClAg, nous évaporons la solution sous vide jusqu'à consistance visqueuse. En laissant refroidir à la température ordinaire pendant quelques jours, la base du thionium se sépare en gros cristaux transparents et pâteux, fondant à température très basse, 24-25°.

Analyse :

S. — Subst., 0,5779 gr. ; SO⁴Ba, 0,2622 gr. ; — Tr. S %, 6,23.

C et H — Subst., 0,3842 ; CO², 0,7923 gr. ; H²O, 0,3128 gr. ;

— Tr. C %, 56,24 ; H %, 9,11.

Calc. pour $C^{24}H^{27}S\cdot OH + 8 H^2O$ — S %, 6,31 ; C %, 56,65 ; H %, 8,72.

Cette base est aussi délicate que celle de tri-o-xylyl-thionium. Nous en séchons une portion dans un siccateur avec toutes les précautions que nous avons décrites plus haut. Ainsi nous obtenons un produit fondant à 56-57°.

Analyse :

S — Subst., 0,2100 gr. ; SO⁴Ba, 0,1030 gr. ; — Tr. S %, 6,74.

C et H — Subst., 0,2636 gr. ; CO², 0,5874 gr. ; H²O, 0,2097 gr. ;

— Tr. C %, 60,77 ; H %, 8,90.

Calc. pour $C^{24}H^{27}S\cdot OH + 6 H^2O$ — S %, 6,79 ; C %, 60,97 ; H %, 8,53.

Si l'on sèche plus loin, ce produit commence à changer de couleur : de jaune à brun. La solution aqueuse est très basique ; le pH est déterminé (voir chapitre V).

2) *Le bicarbonate.* — L'hydroxyde de tri-méta-xylylthionium absorbe le gaz carbonique en donnant le bicarbonate. Nous le purifions dans une solution d'acétone additionnée de quelques gouttes d'eau, d'où il cristallise en gros prismes plats, incolores et transparents. Point de fusion = 94-96°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2859 gr. ; SO⁴Ba, 0,1272 gr. ; — Tr. S %, 6,11.
C et H — Subst., 0,2619 gr. ; CO², 0,6002 gr. ; H²O, 0,1912 gr. ;
— Tr. C %, 62,50 ; H %, 8,17.
Calc. pour C²⁴H²⁷S-HCO³-4 H²O + CH³COCH³ — S %, 5,96 ; C %, 62,41 ;
H %, 7,86.

Ces chiffres montrent que le bicarbonate cristallise avec 4 H²O et une molécule d'acétone. Pour vérifier cela, nous séchons 6,108 gr. du corps dans un petit ballon à 60-70° sous vide. L'eau et l'acétone ainsi libérées sont condensées dans un petit tube vigoureusement refroidi par un mélange de sel et de glace. L'acétone qui est plus volatile que l'eau, s'élimine d'abord. Elle se condense au fond du tube et forme une couche liquide. Au-dessus de cette couche, se forment des cristaux de glace, on les sépare mécaniquement. Le poids total de la substance recueillie égale 1,36 gr. soit 22,6 % du corps initial (théorique = 24,2 %). L'acétone récupérée, après séchage sur SO⁴Na² anhydre et rectifiée, égale 0,59 gr. soit 9,7 % (théorique = 10,8 %). Cette acétone est définitivement caractérisée par la formation d'iodoforme.

D'autre part, nous avons séché une portion du bicarbonate dans un siccateur sous vide. Le poids perdu n'atteint que 16,7 % du poids initial ; nous n'avons pas approfondi son étude.

Ce bicarbonate possède un caractère basique. Le pH de sa solution aqueuse atteint 8,3 (voir chapitre V). Il dégage CO² sous l'action d'un acide.

3) *Le nitrate.* — Par une double décomposition entre le nitrate de sodium et le chlorure de tri-méta-xylyl-thionium, on obtient le nitrate du thionium. Ce nitrate est soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble dans l'eau froide. De la solution aqueuse, il cristallise en longues aiguilles fondant à 82-83°.

Subst., 0,9632 gr. ; poids perdu, 0,0405 gr. ; — Tr. H²O, %, 4,20.
Calc. pour le mono-hydrate — H²O %, 4,22.

Ce monohydrate perd son eau de cristallisation très facilement en donnant le nitrate anhydre.

De la solution acétonique, ce nitrate cristallise en beaux prismes transparents fondant à 282-283° (déc.). C'est le produit anhydre.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1894 gr. ; SO⁴Ba, 0,1044 gr. ; — Tr. S %, 7,57.
Calc. pour C²⁴H²²S-NO³ — S %, 7,83.

V. — DIPHÉNYL-PARA-TOLYL-THIONIUM

Jusqu'ici, nous n'avons étudié que les dérivés de thioniums symétriques. Au cours de la préparation de chlorures de thioniums, nos expériences nous ont montré qu'il n'y a pas beaucoup de différence en ce qui concerne les propriétés chimiques des thioniums symétriques et celles des thioniums non symétriques, si ce n'est que ces derniers cristallisent un peu plus difficilement que les précédents. Ce fait a été indiqué également par Smiles et Le Rossignol (*loc. cit.*). Ils disaient que les sels de thioniums aromatiques qui contiennent des radicaux hydrocarbonés différents, ne sont pas facilement obtenus à l'état cristallin; ils sont en outre hygroscopiques comme les dérivés de la série aliphatique. En vue d'étudier les modes de préparation et les propriétés de ces dérivés, nous avons préféré choisir des thioniums tels qu'ils ne soient pas trop difficiles à cristalliser, et nous avons trouvé, à l'état actuel,

que le tri-para-tolyl-thionium et le tri-ortho-xylyl-thionium sont bien satisfaisants pour ce but.

Cependant, dans le groupe des thioniums non symétriques, nous avons préparé le nitrate de diphenyl-para-tolyl-thionium par action de NO^3Ag sur le chlorure correspondant. Le processus était le même que dans la préparation des nitrates précédemment décrits; et, à la fin, nous avons obtenu le nitrate cristallisé de sa solution acétonique en beaux cristaux transparents fondant nettement à 218-219°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1674 gr. ; SO^4Ba , 0,1156 gr. ; — Tr. S %, 9,48.
Calc. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{SNO}^3$ — S %, 9,45.

Ce nitrate possède des propriétés très voisines de celles du nitrate de tri-phénylthionium.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous avons préparé la base de thionium par deux méthodes différentes : 1) Action de HOAg sur le chlorure de thionium en milieu aqueux ; 2) Action de KOH sur le chlorure en milieu d'alcool méthylique. Nous avons trouvé que la première méthode est préférable à la deuxième, parce qu'il n'y a pas de risque de former des produits secondaires.

Par cette méthode, nous sommes arrivé à obtenir les bases à l'état cristallin. Il nous semble que, dans la littérature, on n'envisageait la base de thionium, aliphatique ou aromatique, que dans une solution aqueuse ou sous forme d'une masse solidifiée.

Au contraire de ce que disaient Michaelis et Godchaux (*loc. cit.*), nous trouvâmes que les bases de thioniums arylques absorbent le gaz carbonique en formant les bicarbonates correspondants.

En ce qui concerne les modes de préparation de sels de thioniums nous pouvons les grouper en trois classes : 1) Par une neutralisation de la base ou du bicarbonate avec

un acide minéral ou organique. 2) Par une double décomposition entre le chlorure de thionium et un sel, dont le composé formé à côté du thionium est insoluble dans le milieu réactionnel, que l'on peut séparer ainsi par filtration, et le sel de thionium se trouve dans le filtrat. 3) Par une précipitation directe du sel de thionium, soit par un acide, soit par un sel. La réaction dans les trois méthodes fut quantitative, et le rendement en thionium fut souvent théorique. Les sels de thioniums ainsi obtenus sont généralement bien cristallisés.

CHAPITRE III

ESSAIS DE RECHERCHE DU MÉCANISME DE LA FORMATION DES THONIUMS

Dans la série aliphatique, le thionium se forme directement par la condensation du sulfure et de l'iodure d'alcoyle :



Cette condensation se produit déjà à la température ordinaire, mais l'action est plus rapide quand on amène la température réactionnelle vers 100°.

Cependant Hilditch et Smiles (65) ont remarqué que la condensation est accélérée de beaucoup par la présence d'iodure mercurique. Ainsi, l'action de IC_2H_5 sur $(\text{CH}_3)_2\text{SI}$ (HgI) est complète durant 10-15 minutes avec la formation de $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SI HgI}^2$, tandis que d'un autre côté, la production de ce thionium sans HgI^2 est à peine complète pendant 3 jours (66).

Les auteurs ont expliqué ce fait par l'hypothèse que le soufre est passé dans ce cas de tétravalent à hexavalent :



(65) Hilditch et Smiles : *Chem. Soc.*, 91 (1902), 1394.

(66) Smiles : *Chem. Soc.*, 77 (1900), 163.

Cette explication est d'accord avec le résultat expérimental de Pope et Neville (67) qu'un thionium optiquement actif devient inactif quand il se combine avec HgI_2 .

Passant à la série aromatique, on a trouvé de la difficulté à condenser le diphénylsulfure avec un iodure d'alcoyle. Les chimistes (68) ont admis que le soufre dans le diphényle-sulfure possède des liaisons secondaires qui rendent ce corps différent du point de vue affinité du sulfure de la série aliphatique.

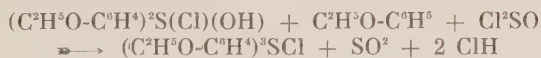
Au lieu de partir de sulfures, on a préparé les thioniums aryliques à partir des sulfinones. Smiles et le Rosignol (*loc. cit.*) ont préparé de nombreux thioniums aromatiques en condensant la sulfinone correspondante au phénétol par exemple, avec les carbures contenant le groupe $-\text{OH}$, $-\text{OCH}^3$ ou $-\text{OC}^2\text{H}^5$, sous l'influence d'un déshydratant. Ils ont obtenu aussi les thioniums aryliques par l'action du chlorure de thionyle sur le phénol ou le phénétol en présence de Cl^3Al ; car dans ce cas, les auteurs prétendent que le premier stade de cette réaction consiste en la formation d'une sulfinone :



Dans le deuxième stade ; il y aurait addition d'acide chlorhydrique sur la sulfinone :



En troisième stade ce produit réagirait ensuite sur une nouvelle molécule de Cl^2SO et une molécule de phénétol en donnant le thionium.



Ainsi ce processus met en jeu deux molécules de Cl^2SO

(67) Pope et Neville : *Chem. Soc.*, 81 (1902), 1097.

(68) Clarke et Smiles : *Chem. Soc.*, 95 (1909), 992-1004.

pour donner une molécule de thionium ; il y a donc un atome de soufre qui est perdu sous forme de SO^2 .

MM. Courtot et Chiffert (loc.cit.) ont préparé les thioniums aryliques par l'action de Cl^2SO sur les carbures purement hydrocarbonés, en présence de Cl^3Al . Leur explication consiste à admettre :

1° Formation de sulfinone.



2° Addition d'une nouvelle molécule de carbure, ou de sa combinaison chloraluminique, sur la sulfinone en formant la base du thionium.

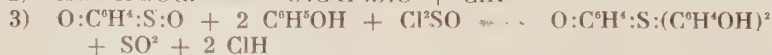
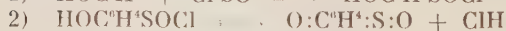


3° Salification immédiate de cette base par ClH présent en excès, en donnant le chlorure de thionium et de l'eau, captée par Cl^3Al .



Ainsi, il n'y a pas de perte de soufre sous forme de SO^2 . Par les rendements en sulfinone et thionium, MM. Courtot et Chiffert ont constaté que l'hypothèse de la formation de SO^2 est peu vraisemblable.

Récemment, Carré et Libermann (loc. cit) ont obtenu le chlorure de trihydroxy-triphényl-thionium en faisant réagir Cl^2SO sur le phénol sans catalyseur ou deshydratant. Ces auteurs expliquent le mécanisme de cette action par la formation, comme produit intermédiaire, d'une forme quinonique, qui se transforme sous l'action de Cl^2SO en thionium en dégageant les gaz SO^2 et ClH .



L'équation globale devient :



Leur supposition est appuyée par les faits que le dégagement des gaz SO^2 et ClH a été trouvé à peu près en quantité désirée, et le gaz SO^2 ne se dégage que quelque temps après ClH . Après l'hydrolyse de la masse réactionnelle, ces auteurs ont trouvé dans la couche aqueuse une petite quantité de SO^4H^2 , provenant de l'oxydation de SO^2 par le corps quinonique.

Cette explication nous a paru contraire à notre expérience. Suivant Carré et Libermann, l'action de Cl^2SO sur le phénol ne forme pas la sulfinone. Mais au cours de notre précédent travail (69) nous avons préparé régulièrement les thioniums à partir de sulfinones. D'autre part, Smiles et Le Rossignol (*loc. cit.*) ont obtenu des thioniums par deshydratation entre les sulfinones et les carbures, même dans le cas de la dihydroxy-diphényl-sulfinone et du phénol. De plus, en modifiant un peu les conditions d'action de Cl^2SO sur le phénol, on a obtenu la sulfinone comme produit principal (70). Tous ces faits sont en faveur de l'hypothèse que le tri-hydroxy-triphényl-thionium se forme normalement par la voie de la sulfinone comme stade intermédiaire. Par conséquent, il est intéressant d'essayer de vérifier la nouvelle hypothèse de Carré et Libermann concernant la formation de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.

I. — ETUDE SUR LE MÉCANISME SUPPOSÉ PAR CARRÉ ET LIBERMANN CONCERNANT LA FORMATION DU CHLORURE DE TRI-HYDROXY-TRI-PHÉNYL-THIONIUM

Tout d'abord, nous avons repris l'expérience de Carré et Libermann.

(69) Courtot et Tung : *C. R.*, t. 197 (1933), 1227.

(70) Smiles et Bain : *Chem. Soc.*, 91 (1907), 1118.

(En faisant réagir 25 gr. de Cl^2SO sur 45 gr. de phénol dissous dans CS^2 , en présence de 25 gr. de Cl^3Al , Smiles et Bain ont obtenu 30-35 gr. de dihydroxy-diphényl-sulfinone. Rendement = 65-75 %.)

1) *Action de Cl^2SO sur le phénol sans déshydratant et sans solvant.* — Sur 84,6 gr. (0,9 mol.) de phénol, distillé entre 76° - 78° sous 10 mm., on fait tomber 71,4 gr. (0,6 mol) de Cl^2SO . La masse est agitée mécaniquement et refroidie continuellement. Les gaz dégagés sont absorbés par une solution de soude. Après avoir fini de couler Cl^2SO , on continue l'agitation pendant 4 h. à la température ordinaire, puis on laisse pendant une nuit. On lave la masse syrupeuse ainsi formée plusieurs fois avec de l'éther anhydre dans lequel elle se dissout en partie.

Ce qui ne se dissout pas dans l'éther forme un précipité jaunâtre. Il est soluble dans l'eau chaude légèrement acidifiée par ClH . En refroidissant, cette solution laisse cristalliser le thionium, soit en prismes incolores quand la solution est peu acidifiée, soit en grains cristallins quand elle est plus acidifiée.

Deux grammes environ de résine jaune, moins soluble dans l'eau, sont séparés par cette façon de purification.

Le thionium ainsi obtenu pèse 48 gr. (0,138 mol.). Il est non-hygroscopique, très soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau que les autres thioniums engendrés, et insoluble dans l'éther et le benzène. Les cristaux purs fondent à 265 - 268° (Bloc de Thiele), mais vers 230° une décomposition lente est déjà commencée.

Analyse :

Cl et S (Carius) — Subst., 0,1706 gr. ; ClAg , 0,0700 gr. ; SO^4Ba , 0,1177 gr. ; — Tr. Cl %, 10,15 ; S %, 9,61.
Calc. pour $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{S}\text{Cl}$ — Cl %, 10,23 ; S %, 9,25.

De la portion étherée, on récupère 8 gr. environ de phénol par distillation sous vide. Après distillation, il reste une masse très visqueuse qui est soumise de nouveau à un entraînement par la vapeur d'eau. Dans le distillat, on trouve encore du phénol, tandis que les corps non-volatils cristallisent en refroidissant. On les purifie par recristallisation dans l'alcool et l'eau, d'où ils donnent des paillettes blanches, tandis que dans le benzène, ils cristallisent en grosses étoiles, fondant à 149 - 150° .

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1699 gr. ; SO⁴Ba, 0,1849 gr. ; — Tr. S %, 14,94.
Calc. pour C¹²H¹⁰O²S — S %, 14,70.

Ce di-hydroxy-di-phényl sulfure pèse 19 gr. (0,087 mol.).

En traitant ce sulfure en solution de soude, par le chlorure de benzoyle, nous obtenons le dérivé di-benzoylé fondant à 142-143°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1515 gr. ; SO⁴Ba, 0,0851 gr. ; — Tr. S %, 7,71.
Calc. pour (C⁶H⁵COOC⁶H⁵)²S — S %, 7,52.

Toutes les solutions aqueuses de cette manipulation sont réunies ensemble. On les concentre à volume convenable. On les traite avec une solution de Cl²Ba. Le précipité considéré comme SO⁴Ba pèse 14,5 gr. (0,062 mol.).

Les gaz dégagés pendant la réaction sont absorbés avons-nous dit par une solution de soude. L'analyse de cette solution montre que ces gaz contiennent 0,308 mol. de SO² et 0,912 mol. de ClH. Donc nos résultats, concernant le dégagement des gaz, sont d'accord avec ceux de Carré et Libermann, et ils se rapprochent de l'équation globale.



2) Action de Cl²SO sur le phénol en présence de P²O⁵.—

Suivant l'hypothèse de MM. Courtot et Chiffert, une molécule d'eau se formerait pour une molécule de thionium. Cette molécule d'eau vraisemblablement va décomposer le Cl²SO en donnant SO² et 2ClH. Par conséquent, l'équation globale de Carré et Libermann est toujours juste.

Suivant l'hypothèse de Carré et Libermann, il n'y aurait pas formation d'eau. La différence entre les deux hypothèses est remarquable. Or, si on introduisait un deshydratant dans cette action, la première hypothèse prévoit qu'il y aurait une diminution de dégagement de SO² par suite de l'absorption de l'eau par le deshydratant, ain-

si qu'une augmentation de rendement en thionium ; tandis que la deuxième hypothèse prétend qu'il n'y aurait aucun changement.

En vue d'établir cette différence, nous choisissons P^2O^5 comme agent de deshydratation.

Dans un ballon à trois tubulures, on mélange 98 gr. ($3,5 \times 0,3$ mol) de phénol avec 43 gr. (0,3 mol) de P^2O^5 . On fait tomber très lentement 36 gr. (0,3 mol.) de Cl^2SO sur ce mélange en agitant énergiquement et en refroidissant continuellement. La température ne surpasse pas 42° et la couleur de la masse réactionnelle ne devient que jaune faible.

Les gaz dégagés sont absorbés successivement par deux flacons contenant une solution de soude en quantité telle qu'il y ait un excès sur la quantité nécessaire, mais exactement déterminé. Au bout de ces flacons, on attache un tube en U rempli de Cl^2Ca anhydre pour arrêter la vapeur d'eau de sorte que l'on peut peser les gaz dégagés aussi exactement que dans une analyse. Tous les appareils sont soumis à un vide léger pour éviter toute fuite et pour faciliter le courant des gaz. Ce vide est fait par une trompe et régularisé par une série de flacons qui admettent une entrée d'air pur et sec. Pendant la réaction, l'air entre dans les absorbeurs sans passer par le ballon réactionnel ; lorsque l'addition de Cl^2SO est terminée, on tourne le robinet et on laisse l'air passer sur la masse de réaction pour débarrasser les gaz qui restent dans le ballon.

Après la réaction, l'augmentation du poids des absorbeurs est 24,5 gr. Par titration, on trouve l'alcalinité totale de la soude avant la réaction égale à 1,4390 N, et après la réaction 0,7645 N. La différence : 0,6745 N indique l'acidité totale des gaz dégagés pendant la réaction. La teneur de Cl dosé par précipitation de $ClAg$ donne 0,5928 N pour ClH ; et la teneur de S dosé par précipitation de SO^4Ba après avoir oxydé cette solution de soude par NO^3H , donne 0,0418 N pour SO^2 . Nous avons trouvé que les trois indications, c'est-à-dire l'augmentation du poids, différence d'alcalinité, teneurs de Cl et S, s'accordent l'une et l'autre.

Dans le ballon, le produit visqueux et syrupeux pèse 152 gr. Ce produit est extrait à l'éther anhydre, d'une façon répétée (E). La portion insoluble dans l'éther, après avoir décanté puis chassé l'éther sous vide, pèse 118 gr. Cette masse (M) est lavée à l'eau tiède (L). En refroidissant, elle se solidifie et pèse 84 gr. Puis on travaille la moitié de cette quantité (42 gr.) de la façon suivante :

On la dissout dans 400 gr. de solution d'alcool et d'eau (3 : 1), après avoir joint le lavage (L). On ajoute $(\text{OH})^2\text{Ba}$ jusqu'à réaction alcaline. On filtre et lave le précipité plusieurs fois avec une solution de soude à 10%, puis avec de l'eau. Le produit organique passe en solution et le précipité est caractérisé comme phosphate de baryum.

Puis, on sature le filtrat avec CO^2 pour précipiter la baryte en excès. On filtre de nouveau (F) et lave le précipité avec une solution de soude puis avec de l'eau. Le précipité est caractérisé comme CO^3Ba .

Dans ce filtrat (F), on fait passer CO^2 pour transformer la soude en carbonate. On concentre la solution par évaporation sous vide et on refroidit dans un mélange de sel et de glace pour précipiter le carbonate de soude. On filtre et lave le précipité avec de l'alcool. Le filtrat est acidifié par ClH , puis on l'évapore à basse température jusqu'à sec.

Les corps organiques sont séparés de ClNa par extraction à l'alcool absolu. On sature cette solution alcoolique avec du gaz ClH . Le thionium précipite en grains cristallins.

On filtre et chasse l'alcool. La masse résiduaire est reprise par l'eau chaude. La résine est peu soluble dans l'eau. On précipite le thionium de cette solution aqueuse par ClH . Le thionium ainsi obtenu, pèse 28,5 gr. au total; il est purifié par recristallisation de l'eau. Le produit pur possède toutes les propriétés trouvées précédemment pour le chlorure de tri-hydroxy-triphényl-thionium.

A côté du thionium, on obtient 12,5 gr. de résine rougeâtre.

De la couche étherée (E) d'abord on chasse l'éther. La

liqueur restante se dissout complètement dans une solution de soude à 3 %. En acidifiant par ClH , cette solution donne 14 gr. de précipité blanc. On filtre et recristallise dans le benzène, d'où le produit se sépare en cristaux fondant à 149-150°. C'est le p-p'-dihydroxy-diphényl-sulfure.

Le filtrat de la solution chlorhydrique est extrait à l'éther. On récupère par distillation 15 gr. de phénol et quelques gouttes de liquide rouge.

Notre résultat est résumé dans un bilan :

Nom du Corps	Quantité trouvée	Calculé pour		
		Phénol	Soufre	Chlore
$(\text{HO}^\text{C}^\text{H}^\text{4})^\text{2}\text{SCl}$	$2 \times 28,5 \text{ gr.}$	0,492 M	0,164 M	
$(\text{HO}^\text{C}^\text{H}^\text{4})^\text{2}\text{S}$	14 gr.	0,128 M	0,064 M	
$\text{C}^\text{6}\text{H}^\text{5}\text{OH}$	15 gr.	0,160 M		
SO^2			0,042 M	
ClH				0,593 M
Total, . . .		0,780 M	0,270 M	0,593 M
Résine,	25 gr.			
	Théorique.	1,050 M	0,300 M	0,600 M

L'autre moitié de la masse (M) est dissoute dans une solution chaude d'alcool et d'eau (3 : 1). On ajoute $\text{Cl}^\text{2}\text{Ca}$ pour précipiter le radical du phosphate. Au lieu d'obtenir $(\text{PO}^\text{4})^\text{2}\text{Ca}^\text{3}$ tout seul, on a observé que presque tous les corps organiques sont abandonnés comme précipités blancs. On ajoute encore du $\text{Cl}^\text{2}\text{Ca}$ pour compléter la précipitation. On filtre et lave le précipité (P) à l'eau.

On alcalinise d'abord ce filtrat avec $(\text{OH})^\text{2}\text{Ca}$, puis on fait passer CO^2 pour précipiter le radical de Ca en excès. On filtre de nouveau et concentre ce filtrat à basse température. Cependant, une partie peu soluble dans l'eau se sépare comme résine. On la redissout en ajoutant de

l'alcool. Par évaporation lente, cette solution donne pour la plus grande part de la résine et une petite quantité, moins de 1 gr., de cristaux en prismes incolores. On les purifie par recristallisation dans l'alcool et l'eau. Le produit pur fond à 199-200°.

Analyse :

Cl = O

S (Carius) — Subst., 0,02490 gr.; SO⁴Ba, 0,01082 gr.; — Tr. S %, 5,97.

P — Subst., 0,02942 gr.; P²O⁵-24MoO³-3(NH⁴)²O-3 H²O, 0,10268 gr.; — Tr. P %, 5,65.

C et H — Subst., 0,1831 gr.; CO², 0,4320 gr.; H²O, 0,0768 gr.;

— Tr. C %, 64,35; H %, 4,69.

Calc. pour C³⁰H²⁵O⁷SP — S %, 5,72; P %, 5,54; C %, 64,25; H %, 4,50.

Donc nous pensons que c'est, peut-être, un produit tel que [(HOC⁶H⁴)³S] (C⁶H⁵)²PO⁴, mais la quantité est tellement petite que nous n'avons pas pu approfondir son étude.

Le précipité (P) est dissous dans une solution d'alcool et d'eau acidifiée fortement par l'acide chlorhydrique. En laissant pendant quelques jours, cette solution commence à cristalliser en prismes. Après récolte de ces derniers, on obtient encore une petite quantité du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.

Les prismes recristallisés de l'alcool aqueux, fondent à 217-219°.

Analyse :

Cl = O

S (Carius) — Subst., 0,1288 gr.; SO⁴Ba, 0,0635 gr.; — Tr. S %, 6,77.

P — Subst., 0,1487 gr.; P²O⁵Mg², 0,0344 gr.; — Tr. P %, 6,45.

C et H — Subst., 0,1502 gr.; CO², 0,3259 gr.; H²O, 0,0608 gr.;

— Tr. C %, 59,18; H %, 4,53.

Calc. pour C²⁴H²⁰O⁷SP — S %, 6,62; P %, 6,41; C %, 59,47;

H %, 4,37.

Donc nous pensons que c'est un composé tel que



Pour vérifier la constitution de ces deux composés dont nous ne sommes pas bien sûr, nous préférons les prépa-

rer synthétiquement, car ils sont insolubles dans l'éther, le benzène et les autres carbures, en sorte que l'on ne peut pas déterminer les fonctions hydroxylées soit par l'action de NH^2Na en dégageant NH^3 , soit par l'action de CH^3MgX en donnant CH^4 . Au contraire, il nous semble que la synthèse serait possible à partir du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium et des éthers phosphoriques de mono-phényl ou de di-phényl.

En ce qui concerne la préparation du phosphate di-acide et de phényle et du phosphate mono-acide et de di-phényle, Glutz et Rembold (71) les ont préparés par l'action de P^2O^5 sur le phénol. Cette condition est pareille à notre cas.

Suivant la méthode de Rapp (72), on chauffe 1 mol. de Cl^3PO (152 gr.) avec 1 mol. de phénol (94 gr.) sur bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de ClH soit très faible. Le chauffage dure 8 heures environ, puis la liqueur réactionnelle est soumise à une distillation fractionnée sous vide (42 mm.). La première portion distille entre $50-65^\circ$ et pèse 31 gr. On reconnaît Cl^3PO n'ayant pas réagi. La deuxième portion distille entre 150 et 200° , surtout à 150° et pèse 20 gr. La troisième portion distille entre 200 et 250° , surtout à 225° , elle pèse 50 gr. La quatrième portion passe entre $250-310^\circ$, surtout à 280° , sa masse est de 37 gr. La décomposition a lieu à cette température en donnant du phénol et une substance blanche visqueuse. Le reste dans le ballon pèse 29 gr. La perte pendant le chauffage a été trouvée de 51 gr. et pendant la distillation, 20 gr. (par différence) soit au total 71 gr. que l'on compte comme ClH .

On hydrolyse la deuxième portion avec l'eau tiède. On décante l'huile (8 gr.) insoluble dans l'eau, laquelle est jointe à la troisième portion. La couche aqueuse est évaporée à sec sous vide. On purifie par recristallisation dans le chloroforme. Le produit pur (12 gr.) fond à $97-98^\circ$. C'est $\text{C}^6\text{H}^5\text{O-P:O(OH)}^2$ (73).

(71) Glutz et Rembold : *Z. f. Chem.* (1866), 562, citée par Rapp.

(72) Rapp : *Lieb. Ann.*, 224 (1884), 158.

(73) Jacobsen : *Ber.*, 8 (1875), 1521.

On hydrolyse pendant quelques heures la troisième portion, à laquelle on joint 8 gr. de l'huile de la deuxième portion, sur bain-marie. On sépare la couche huileuse insoluble dans l'eau, et lave plusieurs fois à l'eau tiède jusqu'à absence de Cl. On la dissout dans l'alcool. Puis on dilue avec de l'eau jusqu'à ce que la solution commence à se troubler. Cette solution est refroidie vigoureusement dans un mélange de sel et de glace, d'où le produit cristallise en aiguilles blanches. Nous l'avons purifié par plusieurs recristallisations. Le point de fusion s'arrête à 49° au lieu de 56° (Rapp.). De cette façon nous avons obtenu 30 gr. de cristaux et le reste, 20 gr. environ, n'est pas cristallisé.

La quatrième portion ne contient pas de Cl. Nous lavons d'abord à l'eau, dans laquelle elle est insoluble. Nous l'avons fait cristalliser comme précédemment, puis nous la purifions par recristallisation dans l'éther. Nous obtenons 10 gr. du produit pur fondant à 45°. C'est le triphényl phosphate (Rapp). Le reste refuse de cristalliser.

Ayant obtenu les éthers phosphoriques du phénol, nous essayons de les condenser avec le chlorure de tri-hydroxy-triphényl-thionium.

1,8 gr. de $C^6H^5O-P(OH)_2$ et 3,5 gr. du thionium sont dissous dans l'alcool aqueux. La solution est chauffée sur bain-marie pendant une heure environ. En refroidissant, elle donne des cristaux incolores. On filtre, lave avec de l'eau et purifie par recristallisation dans l'alcool aqueux. Le produit pur pèse 4,6 gr. Il ne contient pas de Cl. Son point de fusion est 217-219°, exactement le même que le corps que nous voulons identifier. Le mélange de ces deux substances fond au même point. Donc notre corps doit être $[(HOC^6H_4)_3S] (C^6H_5) HPO_4$.

De la même façon, nous avons essayé de condenser le thionium avec $(C^6H_5)_2HPO$. Mais l'action dans ce sens n'a pas marché. Nous avons retrouvé quantitativement les matériaux initiaux.

D'autre part, nous avons hydrolysé le phosphate-acide mono-phényle de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium (le produit fondant à 217-219°). Nous traitons cette substance

en solution d'alcool aqueux par $(\text{HO})^2\text{Ba}$. Nous obtenons d'abord un précipité blanc. Nous filtrons et extrayons ce précipité par une solution de soude. Puis nous faisons passer CO_2 dans cet extrait pour précipiter la baryte en excès. Nous filtrons de nouveau et acidifions fortement le filtrat avec ClH gazeux. De cette façon nous précipitons ClNa et le thionium. Nous séparons ces deux corps par extraction à l'alcool absolu. L'évaporation de cet extrait alcoolique nous donne le thionium, que nous reconnaissons par son point de fusion et par le dosage de soufre.

Dans cet essai que nous avons dû décrire longuement étant donné sa complexité, après avoir introduit P^2O^5 dans l'action de Cl^2SO sur le phénol, malgré les changements de rendement en thionium et de dégagement de SO^2 qui sont suffisamment nets, on a compliqué la réaction. Le P^2O^5 non seulement joue un rôle de déshydratant, mais encore il agit sur le phénol. Nous voulons donc étudier les résultats de cette action en choisissant un autre déshydratant, par exemple, le chlorure d'aluminium anhydre.

3) *Action de Cl^2SO sur le phénol en présence de Cl^3Al .* — Cette action a déjà été étudiée par Smiles et Le Rossignol (*loc. cit.*) en vue de préparer le chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, mais les auteurs n'ont rien dit sur le rendement en thionium.

Avec un appareillage tout à fait analogue à celui qui nous a servi précédemment, nous introduisons 45 gr. de Cl^3Al pulvérisé dans 100 gr. (1,05) mol. de phénol, en agitant mécaniquement et en refroidissant continuellement. Puis nous faisons couler très lentement 36 gr. (0,3 mol.) de Cl^2SO sur ce mélange. La température est maintenue au-dessous de 15° . Après que tout le Cl^2SO a été ajouté, on continue l'agitation à la température ordinaire ($18-20^\circ$) pendant 4 heures, puis on abandonne pendant une nuit.

En hydrolysant la masse réactionnelle sur de la glace, on obtient deux couches, une couche huileuse et une couche aqueuse. On les sépare et extrait celle-ci au benzène et lave celle-là à l'eau.

La couche aqueuse ne contient pratiquement pas de

thionium. En acidifiant fortement le lavage de la couche huileuse par ClH , on obtient 3 gr. environ du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.

La couche huileuse, bien lavée à l'eau, est maintenant extraite au benzène jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus coloré. (L'extraction à l'éther est mauvaise, parce que l'éther est soluble dans cette couche surtout quand il y a du phénol en excès.) Puis on évapore sous vide jusqu'à sec. On reprend avec de l'acétone anhydre. En refroidissant, cette solution acétonique, elle donne un précipité cristallin, que l'on purifie par recristallisation dans l'eau chaude additionnée de quelques gr. de ClH . Le produit est identique au chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.

Dans cette préparation, nous avons obtenu 86 gr. de produit brut. Le rendement en thionium est de 83 % du rendement théorique.

Dans l'extract benzénique de la couche huileuse, nous retrouvons 25 gr. environ de phénol, et quelques gouttes d'un liquide rouge noirâtre. Nous n'avons pas trouvé ni le sulfure, ni la sulfinone correspondante.

Les gaz dégagés pendant l'action sont absorbés par une solution de soude. Nous avons trouvé 0,702 mol. de ClH et 0,036 mol. de SO^2 (Cl^2SO mis en jeu au départ = 0,3 mol.).

4) *Etude des propriétés du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.* — A cause de la présence de trois groupes OH dans la molécule, ce thionium est un peu différent, en ses propriétés, des autres thioniums aryliques purement hydrocarbonés. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il est très soluble dans une solution alcaline. Quand il est pur, il n'est pas hygroscopique.

La présence de trois groupes hydroxylés peut être démontrée par son dérivé benzoylé préparé par la méthode suivante :

1,5 gr. du thionium sont dissous dans 25 gr. d'une solution de soude à 3 %. Ensuite, on fait couler 3 gr. de chlorure de benzoyle en agitant mécaniquement. On continue l'agitation pendant quelques heures, puis on laisse repo-

ser pendant une nuit. Une huile visqueuse se dépose au fond du ballon. En extrayant plusieurs fois à l'éther, cette huile se solidifie de plus en plus, et à la fin, il reste des petits grains cristallins dans la couche aqueuse. On filtre, lave et purifie par recristallisation dans l'alcool dilué d'une grande quantité d'eau. Les cristaux fondent à 53-54°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1480 gr. ; SO⁴Ba, 0,0522 gr. ; — Tr. S %, 4,84.
Cl (Carius) — Subst., 0,1504 gr. ; ClAg, 0,0311 gr. ; — Tr. C %, 5,12.
Calc. pour (C⁶H⁵COOC⁶H⁵)³S-Cl — S %, 4,87 ; C %, 5,38.

Ce dérivé benzoylé est insoluble dans l'éther de pétrole. Il passe facilement à l'état résineux pendant la cristallisation.

Comme les chlorures des autres thioniums, le radical Cl de ce thionium est très mobile. On peut le précipiter quantitativement, en solution aqueuse, par NO³Ag. Il donne ClAg et le nitrate du thionium se forme. Ce nitrate est soluble dans l'eau chaude. En refroidissant, il cristallise en belles aiguilles blanches fondant à 169-170°.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1756 gr. ; SO⁴Ba, 0,1130 gr. ; — Tr. S %, 8,84.
Calculé pour (HOC⁶H⁴)³S-NO³ — S %, 8,61.

Résumé. — Dans cette partie, nous avons vérifié la préparation du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium par trois méthodes différentes : 1) action de Cl²SO sur le phénol sans déshydratant ; 2) action de Cl²SO sur le phénol en présence de P²O⁵, et 3) même action en présence de Cl³Al anhydre. Dans le premier cas, nous avons trouvé que l'action se rapproche de l'équation suivante :



Mais le rendement en thionium est beaucoup moindre que le rendement théorique, tandis que le p-p'-dihydroxy-di-phénylsulfure se produit au contraire en quantité appréciable.

Dans les deuxième et troisième cas, nous avons trouvé que les rendements en thionium, calculés à partir de Cl^2SO mis en jeu au départ, s'élèvent à 54,6 % quand on introduisait P^2O^5 , et à 83 % quand l'action se fait en présence de Cl^3Al anhydre. D'autre part, les dégagements de SO^2 sont réduits dans ces deux derniers cas à 14 % et 12 % respectivement, sous l'influence de ces déshydratants.

Il nous semble que l'action de Cl^2SO sur le phénol a donné, dans les trois cas, la di-hydroxy-diphényl-sulfinone. Cette sulfinone se condense avec une nouvelle molécule de phénol en formant la base de thionium, laquelle serait salifiée immédiatement par un acide présent en excès, pour donner le sel de thionium et de l'eau. Cette eau vraisemblablement décompose Cl^2SO si elle n'est pas captée par un déshydratant; tandis que, en présence d'un déshydratant, elle est captée complètement ou bien partagée entre Cl^2SO et le déshydratant suivant l'activité de ce dernier.

Cependant, nous n'avons pas trouvé, parmi les produits finaux, la dihydroxy-diphényl-sulfinone. Il est bien possible que cette sulfinone soit facilement condensable avec le phénol en donnant le thionium à cause de la présence du groupe $-\text{OH}$ (hypothèse de Smiles et Le Rossignol) d'une part, et l'influence forte des déshydratants d'autre part. D'ailleurs, le passage de la sulfinone au sulfure est très facile. Loth et Michaelis (74) ont constaté que la diphénylsulfinone est réduite en sulfure par Cl^2SO . Naik (75) a également obtenu le sulfure en chauffant des sulfinones dans une solution benzénique en présence de ClH sec. Or, dans notre cas, le SO^2 dégagé pendant l'action serait susceptible de réduire la sulfinone en sulfure, car après la réaction, nous avons trouvé (et nous sommes sur ce point en accord avec Carré et Libermann) dans la couche aqueuse du sulfate, mais en quantité à peu près équivalente au sulfure, ce qui légitime l'origine que nous

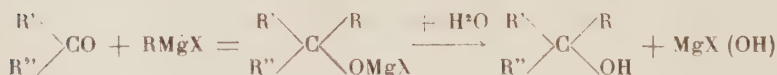
(74) Loth et Michaelis : *Ber.*, 27 (1894), 2543.

(75) Naik et Parekh : *J. Indian. Chem. Soc.*, 7 (1930), 145.

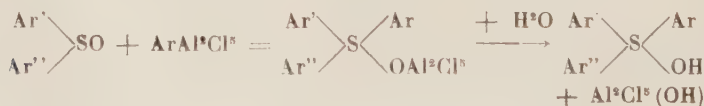
proposons pour le sulfate. De plus, la quantité de sulfure trouvée est proportionnelle à la quantité de SO^2 dégagé. Ainsi, dans le premier cas, SO^2 dégagé était 0,308 M, et le sulfure trouvé 0,087 M. Dans le deuxième cas, le SO^2 dégagé était 0,042 M et le sulfure trouvé égale 0,064 M. Dans le troisième cas, le SO^2 dégagé était très faible, et on n'a pas trouvé de sulfure. Carré et Libermann prétendent que le sulfure provient de la décomposition du thionium. Mais nous avons trouvé que ce thionium est stable jusqu'à 230° , donc leur hypothèse est peu vraisemblable.

II. — ESSAI DE SÉPARATION DES COMPOSÉS ORGANO-ALUMINIQUES COMME PRODUITS INTERMÉDIAIRES DANS LA FORMATION DES THIONIUMS.

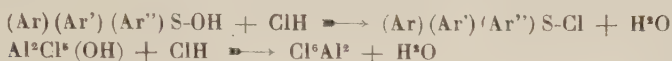
Au cours de notre préparation de thioniums, nous avons condensé les sulfinones avec des carbures. Dans ce chapitre, nous avons discuté le cas spécial de formation du chlorure de tri-hydroxy-triphényl-thionium, et nos résultats expérimentaux sont en faveur de l'hypothèse que ce thionium se forme aussi par voie d'une condensation de la sulfinone avec le phénol. Or nous voulons approfondir cette étude et essayer de savoir de quelle manière la condensation s'accomplit. D'abord, nous pensons que Cl^3Al joue un rôle important dans cette condensation. Il fonctionne non seulement comme déshydratant, mais probablement encore comme un « catalyseur ». En vue d'expliquer cette hypothèse, nous trouverons une analogie dans la réaction des organo-magnésiens :



ainsi



Actuellement, l'hydrolyse se fait en présence de ClH . On a ainsi, les chlorures,



Pour établir cette supposition, il faut d'abord rechercher des composés tels que ArAl^2Cl^5 .

a) *Combinaison de Cl^3Al avec les carbures.* — En 1883, Gustavson (76) signala des composés liquides formés de bromure ou chlorure d'aluminium et de benzène ou toluène en leur assignant les formules $(\text{C}^6\text{H}^6)^3\text{AlCl}^3$, etc. Ces composés paraissaient mal définis, car Friedel et Crafts (77) montrèrent que ces liquides renfermaient de l'oxygène. Ces auteurs prétendent que l'action de Cl^6Al^2 sur le benzène forme des composés organométalliques — $\text{C}^6\text{H}^5\text{Al}^2\text{Cl}^5$ — avec élimination de ClH . Ils ont observé que ces composés attiraient avec une extrême avidité l'humidité, mais n'absorbaient qu'avec lenteur l'oxygène de l'air sec, en donnant $\text{C}^6\text{H}^5\text{OAl}^2\text{Cl}^5$, etc. Mais leurs analyses montrèrent que ces composés n'avaient pas une composition constante.

Nous avons fait dissoudre, avec agitation mécanique, 134 gr. de Cl^3Al (1 mol.) dans 276 gr. de toluène anhydre et pur (3 mol.) en chauffant vers 60° pendant 30 heures. La dissolution, accompagnée d'un dégagement de ClH , n'était pas complète. On filtre sur un entonnoir à pâte de verre dans une atmosphère d'hydrogène sec. On retrouve 40 gr. environ de Cl^3Al non dissous. Le filtrat se sépare en deux couches : l'une transparente et verdâtre, l'autre huileuse et noirâtre. On décante cette dernière (120 gr. environ). L'analyse montre qu'elle contient 32,89 % de Cl, et 12,8 % de Al. (Calc. pour $\text{C}^7\text{H}^7\text{Al}^2\text{Cl}^5$; Cl % 54,9 ; Al % 16,8 et calc. pour $\text{C}^7\text{H}^7\text{AlCl}^2$; Cl % 37,5 ; Al %, 14,2.) Nous avons essayé de la faire cristalliser, mais nous n'avons pas réussi. Sans doute, cette substance n'était pas pure.

(76) Gustavson : *J. Soc. Russe de Ph. et Ch.*, 1 (1883), 51.

(77) Friedel et Crafts : *Ann. Chim.*, [6], 14 (1888), 457.

La couche transparente pèse 250 gr. environ. On ajoute 30 gr. de di-tolyl-sulfinone et on chauffe vers 40° pendant quatre heures. On obtient ainsi deux couches, l'une claire et presque blanche, et l'autre visqueuse et noirâtre. On décante la couche claire et lave la couche visqueuse d'une façon répétée avec du toluène anhydre. On chasse le toluène sous vide jusqu'à sec. On obtient un solide grisâtre insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Nous avons fait des analyses de soufre, de chlore et d'aluminium. Voici, pour mémoire, les résultats obtenus.

S = 8,42 % ; Cl = 19,60 % ; Al = 7,55 %
 Calc. pour $(C^7H^7)^2S-OAl^3Cl^5$; S = 5,80 % ; Cl = 32,10 % ; Al = 9,76 %
 Calc. pour $(C^7H^7)^3SOAlCl^3$; S = 7,65 % ; Cl = 16,92 % ; Al = 6,44 %

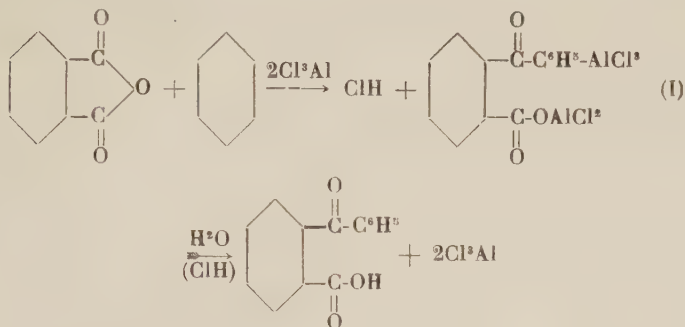
Nous avons pris 14 gr. de la couche huileuse et noirâtre provenant de la dissolution de Cl^3Al dans le toluène, et nous ajoutâmes 10 gr. de p-p'-ditolyl-sulfinone. Nous procédâmes comme habituellement dans la préparation de thionium. A la fin, nous obtinmes 5 gr. environ de chlorure de p-p'-p''-tri-tolyl-thionium reconnaissable à son point de fusion et à ses diverses propriétés.

Donc nous pouvons conclure que le Cl^3Al agit sur le toluène en donnant un composé organo-aluminique que nous n'avons pas pu séparer à l'état pur, lequel se condense avec la sulfinone en formant une substance qui produit le thionium après hydrolyse.

b) *Combinaison de Cl^3Al avec des sulfinones.* — La séparation de la combinaison double, à l'état pur, du chlorure d'aluminium avec le toluène n'a pas réussi. Cependant, nous pensons que le chlorure d'aluminium anhydre a aussi une influence sur la sulfinone. Car dans la réaction de Friedel et Crafts, Schaarschmidt (78) a trouvé que le carbure aromatique et l'halogénure d'alcoyle ou d'acide sont, à la fois, activés par le Cl^3Al . Dans la préparation d'acide ortho-benzoyl-benzoïque à partir de l'anhydride

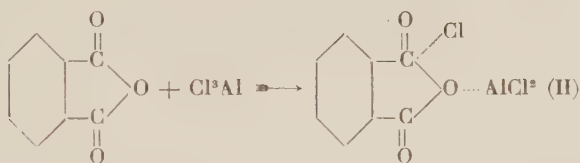
(78) Schaarschmidt : *Z. Ang. Chem.*, 37 (1924), 286.

phthalique et du benzène, Groggins (79) explique le mécanisme comme suit :

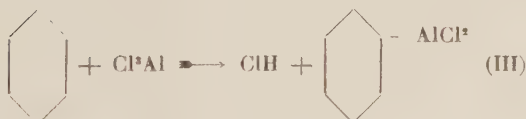


Cette explication est basée sur le fait que la quantité de Cl^3Al en excès est nécessaire pour donner une molécule d'acide o-benzoyl-benzoïque.

Si on modifiait un peu l'explication de Groggins, on n'aurait pas de risque pour admettre deux stades intermédiaires :



et



ainsi

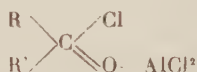


Cette explication supplémentaire est basée sur le fait que Perrier (80) a obtenu de nombreuses combinaisons doubles

(79) Groggins : *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931), 152.

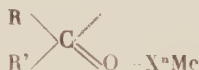
(80) Perrier : Thèse de Doctorat d'Etat ; série A, n° 256 (1896), 37-69.

des cétones avec le chlorure d'aluminium, auxquelles on peut assigner une formule telle que



qui aidera l'explication de la formation des dérivés du triphénylméthane (81) ou de triphénylcarbinols (82) par condensation de la benzophénone en présence de Cl^3Al , avec des dérivés du benzène, par exemple la diméthylaniline.

Cependant, Pfeiffer (83) explique cette réaction un peu différemment. L'auteur allemand a supposé qu'au moment de la formation des combinaisons organométalliques, par exemple $[\text{R-CO-R'}]_2\text{Cl}^+\text{Sn}$ dans le cas de l'auteur, « l'affinité résiduelle » de l'oxygène du carbonyle se trouve saturée, mais par contre, il apparaît « une affinité libre » au carbone, représentée par le schéma :



et la molécule se trouve ainsi activée.

Tout ce que nous venons d'exposer, peut servir comme bonnes analogies de notre cas. La sulfinone serait activée par Cl^3Al , ou bien il y aurait formation de combinaison double entre les deux réactifs.

En vue d'obtenir la combinaison de sulfinone et de Cl^3Al , nous ajoutâmes peu à peu 5 gr. de Cl^3Al pulvérisé à 9 gr. de p-p'-ditolyl-sulfinone, dissoute dans 75 gr. de S^2C , en chauffant vers 50° , et en agitant mécaniquement. Nous avons observé une coagulation immédiate. La masse coagulée est pratiquement insoluble dans ce solvant. Nous avons essayé de la faire cristalliser dans le chloroforme,

(81) Haller et Guyot : *C. R.*, 144 (1907), 947.

(82) Courtot et Oupéroff : *C. R.*, 191 (1930), 214,

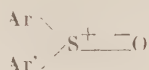
(83) Pfeiffer ; *Lieb, Ann.*, 383 (1911), 92,

mais nous n'avons pas réussi. En traitant cette masse sèche avec du toluène, nous n'avons pas trouvé de thionium. La couche aqueuse provenant de l'hydrolyse du produit réactionnel donna avec Cl^2Hg une trace de précipité blanc que nous n'avons pas pu diagnostiquer.

Résumé. — Nous basant sur les faits et les analogies exposées plus haut, nous pensons que le thionium se forme par le mécanisme suivant :

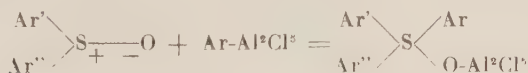
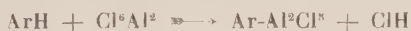
De la part des carbures, ils se combinent avec le chlorure d'aluminium anhydre en formant des composés organo-chloraluminiques accompagnés d'un dégagement de ClH . Ce fait fut observé pendant la dissolution de Cl^3Al dans le benzène, le toluène et les xylènes.

De la part des sulfinones, elles sont probablement activées en même temps par Cl^3Al . Cette supposition est d'ailleurs favorisée par la formule hypothétique de Harrison et de ses collaborateurs (84) assignée pour les sulfinones. Les auteurs anglais ont proposé une formule de sulfinone contenant des valences électriques dans la molécule ; une valence électro-positive sur le soufre et une valence électro-négative sur l'oxygène [voir aussi (85)]



Cette formule expliquera les anomalies des sulfinones aromatiques en ce qui concerne particulièrement la réfraction moléculaire et le pouvoir rotatoire.

Ainsi, on peut représenter la formation des thioniums aryliques avec les équations schématiques :



(84) Harrison, Kengon et Phillips : *Chem. Soc.* (1926), 2079.

(85) Bell et Bennett : *Chem. Soc.* (1929), 1798.

En hydrolisant et salifiant ce produit intermédiaire, on obtient le chlorure de thionium.

Ce que nous venons de dire, n'est qu'une explication purement hypothétique. Nos résultats expérimentaux ne furent pas assez nets pour nous permettre de réaliser tous les corps intermédiaires.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme de la formation des thioniums. Dans le cas du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, nous avons réussi à augmenter le rendement en thionium et à réduire le dégagement de SO^2 par l'introduction d'un déshydratant. Nous expliquâmes que le p-p'-di-hydroxy-sulfure se produisait à côté du thionium, par la réduction de la sulfinone par SO^2 dégagé pendant l'action. Car ce thionium est stable jusqu'à 230° , il ne doit pas y avoir de décomposition à la température réactionnelle, contrairement à ce qu'admettent Carré et Libermann. D'ailleurs, la quantité équivalente de sulfate trouvée fut très voisine de la quantité correspondante de sulfure formé. Ces faits indiquent indirectement que l'action de Cl^2SO sur le phénol donne d'abord la sulfinone qui se condense avec une nouvelle molécule de phénol en formant le thionium.

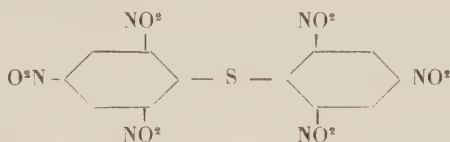
Le chlorure d'aluminium anhydre dans la préparation de thionium joue un rôle non seulement comme déshydratant, mais aussi comme « catalyseur ». Nous croyons qu'il y aurait eu formation de composés organochloraluminiques comme produits intermédiaires, et en même temps, les sulfinones seraient aussi activées par l'influence de Cl^3Al .

Nous avons également étudié les propriétés du chlorure de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium obtenu au cours de cette étude de mécanisme. Ainsi, le dérivé tribenzoylé, le nitrate et le phosphate acide de phényle de ce thionium ont été préparés.

CHAPITRE IV

NITRATION DE THIONIUMS ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DE LEURS DÉRIVÉS NITRÉS

Nous avons vu plus haut que les nitrates et perchlorates de thioniums brûlent avec déflagration très vive. Datta et Choudhury (86) ont trouvé que le chlorate de tri-méthyl-thionium $(\text{CH}_3)_3\text{SClO}_3$ explose vers 170° . D'autre part, le di (tri-nitro 2-4-6 phényl) sulfure



est un explosif fort avec lequel les Allemands ont rempli des obus pendant la guerre de 1914-1918.

La nitration des thioniums a été faite par Pollard et Robinson (87), et en même temps, par Baker et Moffitt (88). En traitant le picrate de diéthyl-benzyl-thionium avec de l'acide nitrique (densité = 1,51), Pollard et Robinson ont obtenu 28 % du dérivé méta, 61 % du dérivé para et 10 % environ du dérivé ortho. Tandis que dans une nitration effectuée sur le picrate de di-méthyl-benzyl thionium, Ba-

(86) Datta et Choudhury : *Chem. News.*, 114 (1916), 157.

(87) Pollard et Robinson : *Chem. Soc.* (1930), 1765.

(88) Baker et Moffitt : *Chem. Soc.* (1930), 1722.

ker et Moffit ont obtenu 99 % du rendement en dérivé nitré dont 52 % était le dérivé méta. De ces résultats, on voit que l'orientation du groupe nitro par rapport au soufre est loin de suivre une règle définitive.

1) *Nitration du nitrate de triphénylthionium*. — 10 gr. de nitrate pulvérisé sont projetés, peu à peu, dans un mélange sulfonitrique (40 % de NO^3H , 49 % SO^3). On utilise trois molécules d'acide nitrique pour un radical benzénique. Le nitrate se dissout complètement dans ce mélange acide. Puis nous chauffons graduellement le mélange jusqu'à 60° et maintenons cette température pendant quatre heures. Nous laissons refroidir jusqu'à la température ordinaire. En diluant cette liqueur avec de l'eau, on obtient une masse résineuse qui se sépare de la solution diluée. On lave plusieurs fois cette masse avec de l'eau jusqu'à ce que le lavage ne paraisse plus acide, puis on la reprend par l'acétone additionnée d'une quantité d'eau juste suffisante pour rendre la solution trouble. L'évaporation d'acétone laisse déposer, d'abord, une couche d'huile résineuse et rougeâtre. On sépare cette huile par décantation. La couche claire donne des cristaux en aiguilles d'un jaune faible. On filtre et purifie par une dizaine de recristallisations dans l'acétone aqueuse jusqu'à ce que la solution ne donne plus d'huile résineuse. Le produit pur fond à $227\text{-}229^\circ$ avec décomposition.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2241 ; SO^3Ba , 0,1118 ; — Tr. S %, 6,85.

N — Subst., 0,2640 ; N^2 , 26,40 cm^3 à 27° et 714,9 mm. (cor.) ;

— Tr. N %, 12,64.

Calc. pour $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}^2\text{S}$ S %, 6,97 ; N %, 12,18.

En répétant la purification de l'huile, nous obtenons encore les mêmes cristaux. Le rendement en nitrate de trinitro-triphényl-thionium est de 75-80 % du rendement théorique.

Pratiquement, nous ne trouvons qu'un seul dérivé nitré qui est cristallisé. L'huile résineuse se solidifie quand elle

devient sèche. Elle est soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Nous avons essayé de la faire cristalliser dans divers solvants organiques, mais nous n'avons pas réussi.

Le nitrate de tri-nitro-tri-phényl-thionium brûle vivement dans la flamme en laissant des charbons spongieux. Il est insensible au choc.

En vue d'obtenir des dérivés nitrés supérieurs au tri-nitro-thionium, nous avons effectué une nitration sur 5 gr. de ce dernier par un mélange acide contenant 40 % de NO^3H et 50,8 % de SO^3 . L'action se fait à $105-110^\circ$ pendant quatre heures. La liqueur réactionnelle est ensuite diluée par de l'eau jusqu'à ce que la solution commence à paraître trouble au bain-marie. En refroidissant, le produit cristallise de cette solution acide en grosses aiguilles jaunes groupées comme des fleurs. Ces cristaux fondent au même point que la substance mise en jeu au départ, et le dosage du soufre indique aussi que c'est le dérivé tri-nitré. D'ailleurs la quantité retrouvée du produit est 4,7 gr. (poids initial = 5,0 gr.). Donc la nitration n'est pas allée plus loin.

2) Nitration du perchlorate de tri-phényl-thionium. --

Par un mode opératoire tout à fait analogue au précédent, nous avons nitré 10 gr. de perchlorate de tri-phényl-thionium dans un mélange d'acide sulfonitrique composé par 40 % de NO^3H et 49 % SO^3 en chauffant vers $60-70^\circ$ pendant quatre heures. On délaie la liqueur réactionnelle avec de l'eau et on précipite le produit par addition d'une petite quantité d'acide perchlorique à 20 %. On filtre et lave avec de l'eau jusqu'à neutralité. Puis on purifie par recristallisation, d'une façon répétée, dans une solution d'acétone aqueuse, d'où on obtient des cristaux en belles aiguilles plates, d'un jaune-brunâtre fondant à $213-214^\circ$. A côté du produit cristallisé, on obtient quelques grammes de résine. Nous ne trouvons qu'un seul produit cristallin. Le rendement est de 85 %.

Analyse :

S (Carius — Subst., 0,1512 ; SO^4Ba , 0,0726 ; — Tr. S %, 6,59.

Cl — Subst., 0,1720 ; ClAg , 0,0495 ; — Tr. Cl %, 7,12.

N — Subst., 0,3163 gr. ; N^2 , 24,70 cm^3 à 26° et 720,3 m/m (cor.) ; — Tr. N %, 8,49.

Calc. pour $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{O}^{10}\text{N}^3\text{SCl}$ — S %, 6,44 ; Cl %, 7,13 ; N %, 8,45.

Nous avons essayé de nitrer plus avant ce dérivé tri-nitré du perchlorate du thionium par un mélange acide à 40 % NO^3H et 50,8 % SO^3 chauffé pendant quatre heures à $105\text{--}110^\circ$. Le mode opératoire est le même que précédemment. A la fin, nous obtenons de la solution d'acétone aqueuse un produit cristallisé en lamelles tout à fait blanches et fondant à 213° . En mélangeant avec les cristaux jaunes de départ, ils fondent encore à 213° .

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,2026 ; SO^4Ba , 0,0966 ; — Tr. S %, 6,55.

N — Subst., 0,2613 gr. ; N^2 , 20,65 cm^3 à 24° et 722,3 m/m (cor.) ; — Tr. N %, 8,68.

Ces nombres sont d'accord avec l'analyse précédente. Donc ce produit blanc possède la même composition que les cristaux jaunes, bien que leur couleur soit tout à fait différente.

Le perchlorate de tri-nitro-tri-phényl-thionium brûle sur la flamme avec explosion comme les picrates des métaux. Après l'explosion il ne laisse pas de charbon. Il est sensible au choc, mais il ne détone pas, même avec un détonateur fort contenant 1 gr. de fulminate.

3) Nitration du nitrate de *p-p'p''*-tri-tolyl-thionium. —

Nous avons fait trois essais de nitration sur ce thionium avec trois mélanges acides différents dans le but d'obtenir les dérivés tri-nitré et hexa-nitré, mais nous n'avons réussi à obtenir que le dérivé tri-nitré du nitrate de ce thionium.

a) Tout d'abord, la nitration s'effectue dans un mélange acide contenant 20 % de NO^3H et 49 % de SO^3 . 10 gr. du nitrate pluvérisé sont ajoutés, peu à peu, en agitant

mécaniquement, dans 26 gr. de ce mélange (trois molécules de NO^3H pour une molécule de thionium). Puis on chauffe vers 60° pendant 4 heures. En refroidissant, la solution se sépare en deux couches. Le thionium se trouve dans la couche la plus dense. On décante, dissout dans l'eau, neutralise avec CO^3Na^2 , évapore à sec, reprend par l'alcool absolu, réévapore à sec, et à la fin, ont fait cristalliser dans une solution acétonique anhydre, d'où on retrouve plus de 90 % de nitrate inaltéré, reconnaissable par son point de fusion, et par la preuve du mélange (178°).

b) Ensuite, nous utilisons le mélange acide ayant la composition de 40 % NO^3H et 49 % SO^3 . La nitration s'effectue vers $60-70^\circ$ pendant quatre heures. On sépare le dérivé nitré par dilution de la solution mère avec une grosse quantité d'eau. On obtient ainsi une masse résineuse que l'on lave avec de l'eau et puis dissout dans l'acétone aqueuse. De la solution acétonique, le produit cristallise en aiguilles fines faiblement jaunâtres fondant à $157-158^\circ$ (déc.). A côté de ces cristaux, on trouve très peu de résine. Le rendement est supérieur à 95 %. On ne trouve qu'un seul produit.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1787 ; SO^3Ba , 0,0845 ; — Tr. S %, 6,49.
 N — Subst., 0,2650 gr. ; N^2 , 28,10 cm^3 à $29,5^\circ$ et 711,8 m/m (cor.) ;
 — Tr. N %, 11,32.
 Calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^3\text{N}^4\text{S}$ — S %, 6,38 ; N %, 11,16.

c) Enfin nous avons nitré 10 gr. du nitrate dans un mélange acide à 40 % NO^3H et 50,8 % SO^3 . On chauffe à 105° pendant quatre heures. Nous séparons le produit par une dilution avec de l'eau de la solution mère. Nous lavons ce produit résineux à l'eau, puis nous dissolvons dans l'acétone. En diluant cette solution acétonique avec de l'eau, on observe, d'abord, qu'une couche de résine précipite au fond du récipient, puis une petite quantité de produit blanc cristallise immédiatement en aiguilles fines qui se trouvent dans la couche claire d'acétone aqueuse. On filtre, et purifie par recristallisation dans une solution acétonique

aqueuse. Ce produit fond mal vers 172° . Il ne brûle pas si vivement que le dérivé tri-nitré de ce thionium. L'analyse donne 9,47 % pour le soufre. Nous pensons que c'est un produit provenant de l'oxydation du thionium, mais sa quantité est tellement petite que nous n'avons pu approfondir son étude.

Du reste, nous retrouvons le nitrate de tri-nitro-tri-p-p'-p''-tolyl-thionium avec un rendement de 70 % environ, et encore 4 gr. environ de résine.

Le dérivé tri-nitré de ce nitrate brûle vivement sur la flamme en laissant déposer du charbon spongieux. Il est insensible au choc.

4) *Nitration du perchlorate de p-p'-p''-tri-tolyl-thionium.* — 10 gr. du perchlorate ont été nitrés par un mélange acide contenant 40 % de NO^3H et 49 % de SO^3 en chauffant vers $60\text{--}70^{\circ}$ pendant quatre heures. Le mélange réactionnel est ensuite dilué par de l'eau. On ajoute de l'acide perchlorique pour précipiter complètement le produit. On filtre, lave à l'eau et purifie par recristallisation dans une solution d'acétone aqueuse. Le dérivé nitré cristallise en aiguilles prismatiques jaune-rougeâtre et fondant à 189° .

Analyse :

S (Carius) Subst., 0,1368 ; SO^3Ba , 0,0615 ; Tr. S %, 6,17.
Cl (Carius) — Subst., 0,1232 ; ClAg , 0,0330 ; — Tr. Cl %, 6,63.
N — Subst., 0,3721 gr. ; N^2 , 27,40 cm^3 à 26° et 716,4 m/m (cor.) ; — Tr. N %, 7,97.
Calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^{10}\text{N}^3\text{SCl}$ — S %, 5,94 ; Cl %, 6,57 ; N %, 7,79.

Le rendement est de 80 %.

Le perchlorate de tri-nitro-p-p'-p''-tritolyl-thionium brûle sur la flamme avec explosion sans laisser déposer de charbon. Il est sensible au choc, mais il ne détone pas, même avec l'excitation d'un détonateur fort.

5) *Nitration du nitrate de tri-hydroxy-tri-phényl-thionium.* — 20 gr. de ce nitrate sont soumis à une nitration par un mélange acide contenant 40 % de NO^3H et 49 % SO^3 en chauffant vers 60° pendant six heures. En diluant

avec de l'eau la solution réactionnelle, on obtient un précipité jaune. On essore et lave à l'eau. Nous avons essayé de faire la cristallisation dans l'alcool, l'alcool et l'eau, l'acétone, l'acétone et l'alcool, mais la cristallisation n'est pas assez nette. Enfin, nous purifions par cristallisation dans l'acide nitrique, d'où nous obtenons de beaux prismes vert-jaunâtre fondant vers 213° avec décomposition. Au-dessous de cette température, la décomposition commence déjà par chauffage prolongé.

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,1672 gr. ; SO^4Ba , 0,0592 gr. ; — Tr. S %, 4,86.
N — Subst., 0,1450 gr. ; N^2 , 19,55 cm^3 à $19,5^{\circ}$ et 728,9 m/m ;
— Tr. N %, 15,17.
Calc. pour $\text{C}^{38}\text{H}^9\text{O}^{38}\text{N}^7\text{S}$ — S %, 4,98 ; N %, 15,25.

Dans cette préparation, le rendement en dérivé hexa-nitré est de 95 %. Nous ne trouvons qu'un seul produit cristallin. A côté de cela, il y avait une petite quantité de résine que nous n'avons pas diagnostiquée.

Ce nitrate d'hexa-nitro-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium s'enflamme brutalement en laissant du charbon spongieux. Il est insensible au choc, mais détone sous l'excitation secondaire d'acide picrique.

En atmosphère humide, il change graduellement de couleur, de vert jaunâtre il devient jaune, et au même moment les cristaux sont déformés. Quand on le verse dans l'eau, il donne tout de suite un précipité jaune et l'eau devient acide. On essore ce précipité jaune, lave à l'eau et sèche à 105° .

Analyse :

S (Carius) — Subst., 0,02809 gr. ; SO^4Ba , 0,01118 gr. ; — Tr. %, 5,34.
N — Subst., 0,1698 gr. ; N^2 , 21,45 cm^3 à 20° et 720,5 m/m (cor.) ;
— Tr. N %, 14,01.
Calc. pour $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{O}^{10}\text{N}^6\text{S}$ — S %, 5,36 ; N %, 14,05.

Donc il y a hydrolyse du nitrate qui donne l'hydroxyde d'hexa-nitro-tri-hydroxy-triphényl-thionium. Cet hydroxyde est soluble dans l'alcool et l'acétone, mais peu soluble dans l'eau. Dans une solution d'acide nitrique, il re-

cristallise en prismes vert-jaunâtre. Il fond très haut $>360^{\circ}$. Avant qu'il soit fondu, il se décompose graduellement et se carbonise sur le bloc maquenne. Quand on l'amène sur la flamme il brûle vivement en laissant du charbon spongieux.

Une réduction par de l'étain et ClH effectuée sur le corps $[\text{HOC}^6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]^3\text{SOH}$, donne le dérivé aminé correspondant. On sépare ce dérivé de la solution d'acide chlorhydrique par électrolyse, le métal s'accumule sur la cathode, de sorte que l'on peut s'en débarrasser complètement. En concentrant la solution de ClH , ce dérivé aminé cristallise en grains tout à fait blancs fondant à une température très haute. Avant qu'ils soient fondus, ils se décomposent et carbonisent sur le bloc maquenne.

Le dérivé aminé, diazoté, copule avec le β -naphtol en donnant un colorant violet.

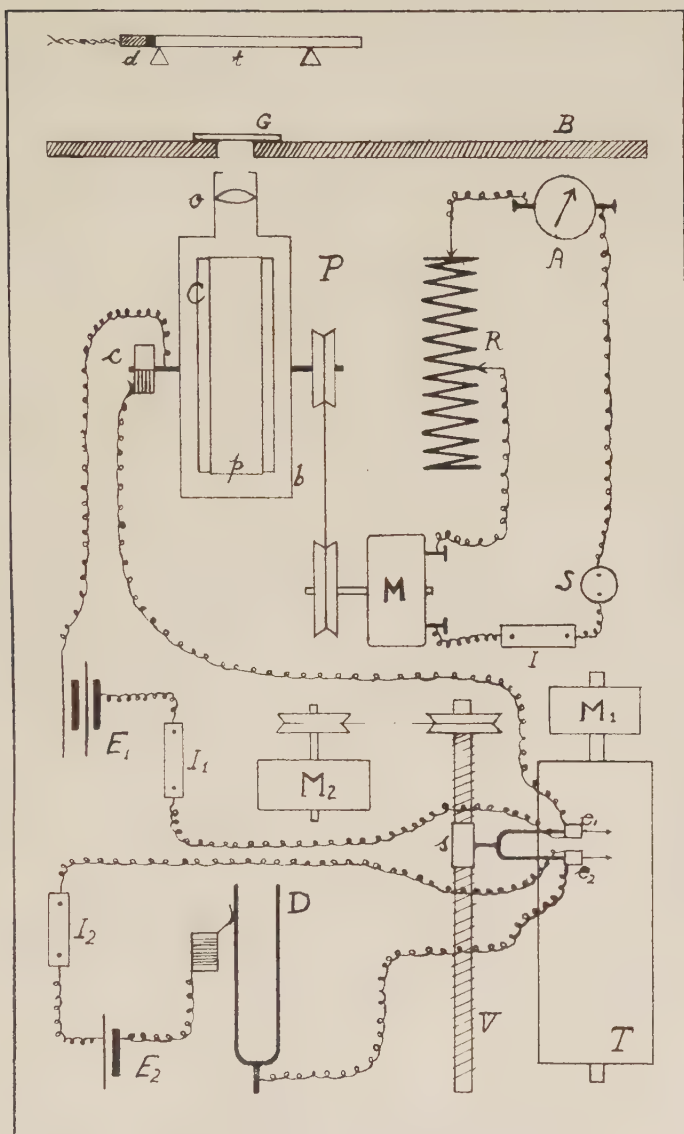
6) *Etude des propriétés explosives de ces dérivés nitrés de thioniums.* — Les dérivés nitrés du nitrate de tri-phényl-thionium et tri-tolyl-thionium s'enflamment brutalement et ceux des perchlorates se décomposent avec explosion comme le picrate de potassium. Dans le cas du tri-hydroxy-triphényl-thionium, nous avons introduit actuellement six groupes « nitro » dans la molécule. Nous pensons qu'un tel composé devrait détoner sous certaines conditions. Donc nous étudierons certaine propriété explosive, par exemple, la vitesse d'explosion.

La méthode que nous allons décrire est celle d'enregistrement photographique de Mallard et Le Chatelier (89) employée par M. Laffitte (90) pour l'étude de la détonation des explosifs solides.

Un appareil photographique P (voir la figure ci-jointe) est placé 2 ou 3 mètres en arrière d'un tube de verre horizontal contenant la substance à essayer. Le papier sensible au gélatino-bromure d'argent p est appliqué comme

(89) Mallard et Le Chatelier : *Ann. Mines*, 8^e série, 4 (1883), 274.

(90) Laffitte : *C. R.*, 178 (1924), 1277.



l'a préconisé Dixon (91), sur la surface d'un cylindre en carton C à axe horizontal et de 24 cm. de diamètre. Ce cylindre est enfermé dans une boîte b servant de chambre noire. La rotation du cylindre est assurée par un moteur électrique M, réglé à des vitesses variant entre 1 et 50 tours par seconde, au moyen d'un rhéostat R ; le courant électrique est indiqué par un ampèremètre A. La vitesse de déplacement du film est mesurée sur le papier enfumé d'un tambour T, mû par un mouvement d'horlogerie M ; en comparant deux courbes parallèles tracées par les aiguilles e et e^2 et deux signaux de Marcel Deprez. Sur l'axe du cylindre photographique se trouve un petit disque c dont une moitié est en laiton et l'autre en fibre non conductrice : le courant d'un accumulateur est ainsi interrompu à chaque tour et les interruptions sont reproduites par l'aiguille e . Une autre aiguille e^2 inscrit à côté les vibrations d'un diapason entretenu D et dont la période est un centième de seconde. Connaissant le nombre de tours effectués par le cylindre pendant que le diapason a vibré un certain nombre de fois, on en déduit aisément la vitesse de translation du papier enroulé sur le cylindre. Tous les appareils sont protégés des effets d'explosion par un bouclier B en bois. Une glace sans tain G est disposée devant l'objectif O. Pour plus de détails, on renvoie au mémoire de M. Laffitte (92) et à la thèse de M. Patry (93). Pour les discussions de cette méthode, on cite les travaux de Perrott et Gawthrop (94), Jones (95), Urbanski (96), Paymann et ses collaborateurs (97).

La substance est mise en explosion par un détonateur d déclenché par l'électricité. Le papier photographique est atteint par la lumière accompagnée de l'explosion. L'in-

(91) Dixon : *Phil. Trans.*, série A, 200 (1903), 315.

(92) Laffitte : *Ann. Ph.*, 7^e série, 14 (1925), 587.

(93) Patry : Thèse de Doctorat d'Etat (1933), 62.

(94) Perrott et Gawthrop : *J. Franklin Inst.* (1927), 103 et 387.

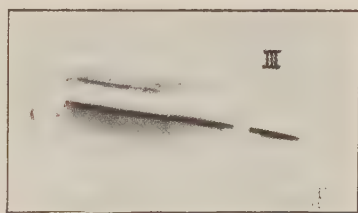
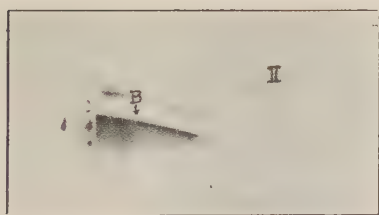
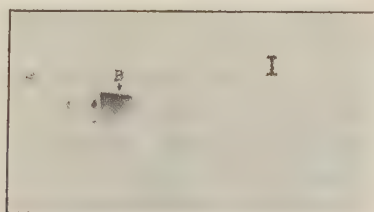
(95) Jones : *Proc. Royal Soc.*, A, 120 (1928), 603.

(96) Urbanski : *Roczniki Chem.*, 6 (1926), 838.

(97) Paymann : *Mines Dept, Safty in Mines Research Board*, Paper n° 18 (1926) et n° 29 (1926).

clinaison de la tangente en chaque point de l'image permet de calculer la vitesse de propagation du phénomène en chaque point.

Avec ce dispositif, nous avons étudié les propriétés de tous les dérivés nitrés que nous avons préparés. Parmi eux, nous n'avons trouvé que deux substances qui détonèrent par un amorçage secondaire d'acide picrique.



La photographie I représente la détonation du perchlorate de tri-nitro-tri-phényl-thionium. L'extrémité amorcée est à la gauche de la photographie. La fin de la colonne d'acide picrique est indiquée en B, grâce à une bande de papier opaque collée sur le tube. On voit que, seule, la partie de substance au voisinage de l'acide picrique a détoné.

La photographie II représente la détonation du nitrate d'hexa-nitro-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium. On a la même indication pour la colonne d'amorçage sur la photographie. Cette fois, la substance détone beaucoup mieux qu'en I.

La photographie III représente la détonation de l'acide

picrique cristallin et a pour but de le comparer avec nos substances. La discontinuité de l'image dans la photographie est due à l'appareil qui a caché la lumière d'explosion.

Nous avons étudié qualitativement les détonations de ces deux substances, car les images dans cette photographie ne sont pas assez longues pour nous permettre de calculer avec précision leurs vitesses de détonation.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Nous avons nitré les nitrates et perchlorates de tri-phényl- et de tritoyl-thioniums par des mélanges acides contenant diverses proportions en acide nitrique et acide sulfurique. Les nitrations ont été faites à des températures différentes, mais nous n'avons réussi à obtenir qu'un seul dérivé nitré pour chaque thionium.

La nitration des tri-phényl- et tri-tolyl-thioniums nous a donné les dérivés tri-nitrés correspondants, tandis que dans le cas du tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, nous avons introduit six groupes nitro dans la molécule.

Dans la flamme, les dérivés nitrés des nitrates brûlent très vivement en laissant des charbons spongieux, et ceux des perchlorates brûlent avec explosion sans laisser aucune substance solide.

Nous avons essayé si ces composés nitrés explosent sous l'influence d'un détonateur. Nous avons trouvé que le perchlorate de tri-nitro-tri-phényl-thionium et le nitrate d'hexa-nitro-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium seuls ont explosé sous l'influence d'un amorçage secondaire d'acide picrique cristallisé. D'ailleurs, le perchlorate détone très mal.

D'autre part, nous avons trouvé des anomalies dans les propriétés chimiques du nitrate d'hexa-nitro-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium. Il nous semble que, après la nitration, l'acidité des radicaux phénoliques étant plus accusée, il y aurait une influence de ces radicaux sur le quatrième groupe relié au soufre. Ainsi, le nitrate de ce thionium donna avec l'eau l'hydroxyde correspondant.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DES THONIUMS ARYLIQUES

Nous avons déjà exposé au deuxième chapitre une partie des propriétés physiques et chimiques des thioniums aryliques : la dissociation électrique ou l'ionisation du thonium en solution aqueuse ou dans certains solvants organiques. Grâce à cette propriété, nous avons pu préparer par double décomposition divers sels de thioniums.

Comme les autres sels, l'hydroxyde de thonium s'ionise aussi en ions $[-\text{onium}]$ et $[-\text{OH}]$. De nombreux chimistes ont remarqué que les hydroxydes de thioniums sont des bases fortes analogues à la potasse et à la soude.

I. — pH DES BASES ET DES BICARBONATES DE THONIUMS.

En ce qui concerne la détermination quantitative d'alcalinité des bases de thioniums, nous ne trouvons dans la littérature que les travaux de Carrara et Rossi (98) sur la dissociation électrique des bases de thétines (99-102).

(98) Carrara et Rossi : *Atti. R. Accad. Lincei*, 6 [5] (1897), 208.

(99) Les thétines se différencient des thioniums par le fait qu'elles contiennent dans leurs radicaux organiques des groupements carboxylés. Pour le détail, voir (20), (21), (22) et aussi

(100) Crum-Brown et Letts : *Edinburgh soc. trans.*, 28 (1878), 271.

(101) Delisle : *Ber.*, 25 (1892), 2450.

(102) Carrara : *Gazetta*, 23 [1] (1893), 493.

Car la base de thionium proprement dite, fut trop délicate à manier pour permettre aux chimistes de l'obtenir à l'état pur. Cependant, dans notre cas, nous avons séparé la base de tri-ortho-xylyl- et celle de tri-méta-xylyl-thioniums à l'état cristallin. Elles sont suffisamment pures pour la détermination de leur pH en solution aqueuse.

La méthode que nous allons utiliser pour la détermination du pH de ces solutions de bases, est celle de la mesure de la différence de potentiel entre la solution en expérience et l'hydrogène. Elle est trop connue pour qu'il soit nécessaire de la décrire ici en détails. Rappelons seulement le principe sur lequel est basé notre calcul.

D'après les théories de la thermodynamique appliquées aux piles de concentrations, la force électromotrice d'une pile à hydrogène est donnée par la relation :

$$E = 2,3026 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{[H_1]}{[H_2]} \quad (1)$$

dans laquelle:

E = f. e. m. de la pile exprimée en volts.

R = Constante des gaz parfaits = 8,315 joules.

F = 1 Faraday = 96500 coulombs.

T = Température en degrés absolus.

$[H_1]$ = Concentration en ions H^+ de la 1^{re} solution.

$[H_2]$ = Concentration en ions H^+ de la 2^e solution.

En groupant les termes constants en un scal, et exprimant E en millivolts, on obtient :

$$E = 0,1984 T \log_{10} [H_1]/[H_2] \quad (2)$$

Par définition même $pH = \log_{10} (1/[H])$, ce qui permet d'écrire, en value absolue :

$$E = 0,1984 T pH \quad (3), \text{ dans le cas où } [H_1] = 1,$$

c'est-à-dire dans le cas où la première solution possède une concentration normale en ions H^+ . Cette dernière étant très difficile à réaliser pratiquement, on remplace l'électrode à hydrogène correspondante, par une électrode auxiliaire de référence : électrode au calomel, étalonnée une fois pour toutes par rapport à l'électrode

normale à hydrogène. Dans ces conditions la f. e. m. Ex de la pile ainsi constituée sera :

$$\begin{aligned} \text{Ex} &= E_{\text{Hg-H}_1} + E_{\text{H}_1\cdot\text{H}_2} = E_{\text{Hg-H}_1} + 0,1984T \text{ pH} \\ \text{ou } \text{pH} &= \frac{\text{Ex} - E_{\text{Hg-H}_2}}{0,1984 T} \quad (4) \end{aligned}$$

$E_{\text{Hg-H}_1}$ étant le potentiel électrique de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

La f. e. m. Ex sera déterminée expérimentalement par la méthode d'opposition de Poggendorf, par comparaison avec la f. e. m. d'un élément étalon Weston. Si Rx et Rw sont les résistances de compensation pour la pile en expérience et l'élément Weston, on aura :

$$\text{Ex} = E_w \times \frac{R_x}{R_w} \quad (5)$$

Par ces deux équations (4) et (5) nous pouvons calculer le pH.

1) pH de la base de tri-ortho-xylyl-thionium.

t = 18°C.
 Rw = 5526 Ohms.
 Ew = 1,0186 V.
 E_{Hg-H} = 250,3 m.v. (ClK saturé).

N°	Concentrations	Rx (Ohms)	Ex (m.v.)	Ex-E _{Hg-H} (m.v.)	pH
1	0,4334 N	5010	923,5	673,2	11,7
2	0,2165 N	4998	921,3	671,0	11,6
3	0,0867 N	4983	918,5	668,2	11,6
4	0,0433 N	4968	915,8	665,5	11,5
5	0,0172 N	4956	913,5	663,2	11,5
6	0,0087 N	4902	903,6	653,3	11,3
7	0,0042 N	4815	887,5	637,2	11,0
8	0,0021 N	4700	866,4	616,1	10,7

La première colonne indique les numéros des expériences; la deuxième colonne indique les concentrations des solutions que nous vérifions par titrations. Les chiffres

dans la troisième colonne ont été trouvés expérimentalement. Les valeurs de E_x dans la quatrième colonne sont trouvées par calcul d'après l'équation (5). Enfin, d'après l'équation (4), nous trouvons les pH correspondants aux concentrations des solutions indiquées par la deuxième colonne.

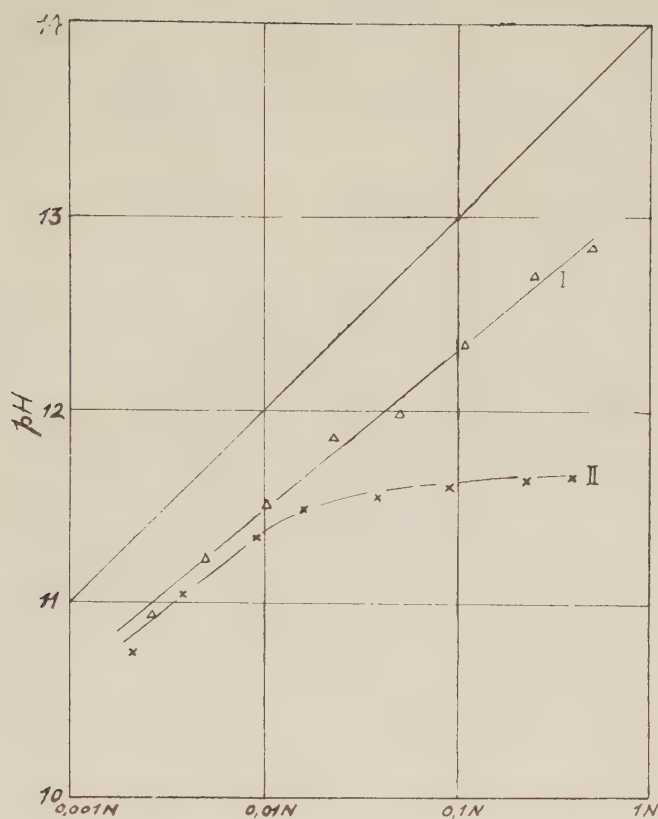
De la même façon, nous avons déterminé :

2) *pH de la base de tri-méta-xylyl-thionium.*

$t = 16^\circ\text{C.}$
 $R_w = 5554 \text{ Ohms.}$
 $E_w = 1,0188 \text{ V.}$
 $E_{\text{Hg-H}} = 251,4 \text{ m.v. (ClK saturé)}$

N°	Concentrations	Rx (Ohms)	E_x (m.v.)	$E_x - E_{\text{Hg-H}}$ (m.v.)	pH
1	0,5394 N	5380	986,9	735,2	12,8
2	0,2678 N	5344	980,3	728,6	12,7
3	0,1077 N	5220	957,5	705,8	12,3
4	0,0532 N	5130	936,1	684,4	11,9
5	0,0216 N	5068	929,6	678,2	11,8
6	0,0102 N	4974	912,4	660,7	11,5
7	0,0052 N	4875	894,2	642,5	11,2
8	0,0026 N	4880	876,8	625,1	10,9

Représentant ces résultats par des courbes, nous voyons que le pH de la base de tri-ortho-xylyl-thionium augmente moins quand la concentration dépasse 0,05 N. Il nous semble qu'il atteindrait un maximum, vers 11,7, bien que la concentration augmente progressivement. Au contraire, le pH de la base de tri-méta-xylyl-thionium augmente régulièrement, d'autant plus que la solution est plus concentrée. Jusqu'à une concentration de 0,5 N, limite de notre expérience, il ne semble pas diminuer. Somme toute, ce sont des bases très fortes, plus fortes que l'ammoniaque et inférieures à la soude.



- I. Hydroxyde de tri [diméthyl 3-5 phényl] thionium.
 II. Hydroxyde de tri [diméthyl 3-4 phényl] thionium.

3) pH des bicarbonates de tri-ortho-xylyl- et tri-méta-xylyl-thioniums.

Les bicarbonates de thioniums possèdent aussi un caractère basique. Leur pH en solution aqueuse a été déterminé colorimétriquement, c'est-à-dire par comparaison de la coloration donnée par un certain indicateur, la phénolphthaleïne, avec des échantillons dont les pH sont connus. Cette méthode est moins exacte que la pré-

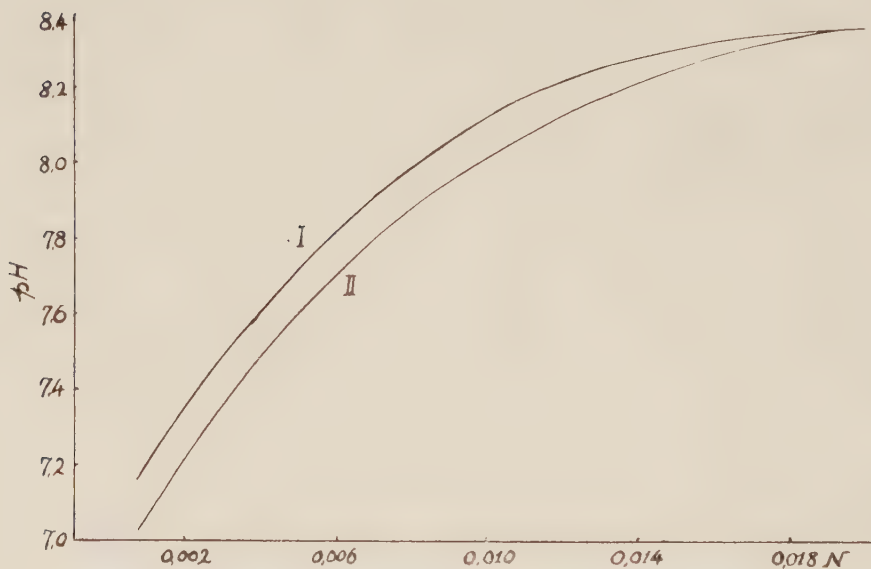
cédente, mais elle donne souvent des résultats satisfaisants.

Bicarbonate
de tri-ortho-xylylthionium

Concentrations	pH
0,0945 N	8,4
0,0473 N	8,4
0,0284 N	8,4—
0,0114 N	8,2—
0,0092 N	8,0
0,0069 N	7,8
0,0046 N	7,4+
0,0028 N	7,2+
0,0014 N	7,0+

Bicarbonate
de tri-méta-xylylthionium

Concentrations	pH
0,0765 N	8,4
0,0459 N	8,4
0,0184 N	8,4
0,0147 N	8,2+
0,0110 N	8,0+
0,0066 N	7,8
0,0040 N	7,6
0,0024 N	7,4
0,0014 N	7,2



I. Bicarbonate de tri [diméthyl 3-5 phényl] thionium.
II. Bicarbonate de tri [diméthyl 3-4 phényl] thionium.

On voit sur les courbes, que les pH des deux bicarbonates ont leur maximum vers 8,4. Ce fait indique que au-dessus d'une certaine concentration (dans notre cas, 0,03 N pour le bicarbonate de tri-ortho-xylylthionium, et

0,02 N pour le bicarbonate de tri-méta-xylylthionium), le pH n'augmente plus. On voit également que la courbe relative aux pH du bicarbonate de tri-méta-xylylthionium est située plus haut que l'autre. Ce résultat est d'accord avec la force alcaline de leurs bases.

II. — DÉCOMPOSITION DE THONIUMS PAR LA CHALEUR.

Lorsqu'on chauffe à une température assez haute, les chlorures de thioniums se coupent aisément en fournissant un chlorure organique et un sulfure. Dans la série aliphatique, Von Œfele (103) a décomposé des iodures de thioniums en obtenant les iodures et les sulfures d'alcoyles. Crum, Brown et Blaikie (104) ont décomposé les bases de tri-méthyl-thioniums et ils ont obtenu l'alcool méthylique et le di-méthyl-sulfure. En décomposant les nitrites de tri-méthyl- et tri-éthyl-thioniums, Addy et Macbeth (105) ont obtenu le nitro-méthane et le nitro-éthane, d'une part, et les di-méthyl- et di-éthyl-sulfures d'autre part. Cette propriété a été trouvée aussi vraie dans la série aromatique que dans la série aliphatique. Car Chiffert (*loc. cit.*) a mis en évidence la décomposition des thioniums aryliques en sulfures et dérivés halogénés. Ainsi cette réaction est tout à fait générale et caractéristique des thioniums.

Il est intéressant d'étudier la décomposition des thioniums non symétriques, parce qu'il y a plusieurs façons de couper la molécule.

1° Si les affinités entre les radicaux organiques et le soufre sont égales, la molécule se coupera de façon que le chlorure organique ayant le point d'ébullition le plus bas, distillera d'abord; ou

2° Le radical qui possède la plus grande force d'orientation forme le chlorure.

(103) Von Œfele : *Ann. de Chim. et Ph.*, 4^e, III (1864), 473.

(104) Crum, Brown et Blaikie : *J. pr. Chem.*, 23 (1881), 395.

(105) Addy et Macbeth : *Chem. Soc.*, 109 (1916), 755.

3° Si les affinités ne sont pas égales, le radical organique qui est plus faiblement lié au soufre, formera le chlorure.

Nous pensons que ces trois postulats détermineront la position de scission de la molécule.

Actuellement, on a déjà étudié la décomposition des thioniums non-symétriques dans la série aliphatique. En décomposant les bases de thioniums portant deux radicaux organiques différents, Braun, Teuffert et Weissbach (106) ont obtenu deux alcools et deux sulfures pour chaque thionium. Ingold et ses collaborateurs (107-108) étudièrent plus précisément cette réaction et ils ont trouvé que la proportion de ces alcools varie selon la nature des radicaux. Pour des thioniums portant trois radicaux différents, les auteurs anglais ont constaté que les molécules se coupent de trois façons.



Leurs résultats cependant, ne furent pas assez nets pour déduire une règle générale pour permettre de prévoir cette décomposition thermique des thioniums non-symétriques.

1) *Décomposition du chlorure de phényl-di-p-p'-tolylthionium (mono-hydrate)*. -- Nous prenons au départ 20 gr. de substance, placée dans un ballon à distiller de 50 cm³, muni d'un thermomètre. Ce ballon est en communication avec un premier récepteur réfrigéré par l'eau courante. Un deuxième récepteur placé à la suite du premier, est plongé dans un mélange de sel et de glace. Ensuite, nous disposons un tube en U contenant des billes de verre, de façon à avoir un bon contact solide-vapeur, réfrigéré éga-

(106) Braun, Teufferat et Weissbach : *Lieb. Ann.*, 472 (1929), 137.

(107) Ingold et Kuriyan : *J. Chem. Soc.* (1933), 991-993.

(108) Ingold, Jessop, Kuriyan et Mandour : *J. Chem. Soc.* (1933), 533-537.

odeur et son point d'ébullition. D'ailleurs, le dosage de chlore répondit très bien à cette formule.

Le para-chloro-toluène, qui ne se présente qu'en quantité comparativement petite, est d'abord resté avec les sulfures pendant la première rectification à la pression ordinaire. Grâce à cette retenue, nous avons pu le séparer sans difficulté. Sous vide de 22 mm. il distille à 60° , point qui est beaucoup plus bas que le point d'ébullition des sulfures. Ainsi la séparation était très nette. Il y a aussi 0,2 gr. environ de ce corps qui a passé avec la portion chlorobenzénique, et nous l'avons séparé pendant la deuxième rectification.

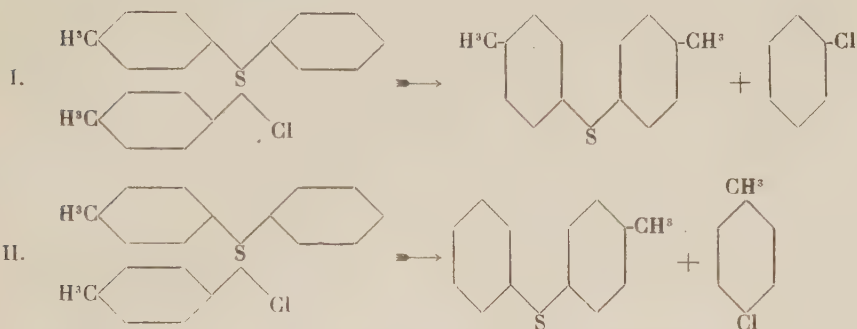
Ce parachlorotoluène est reconnaissable à son odeur et par son point d'ébullition. En l'oxydant par le permanganate de potassium, en milieu acide, il donne un acide fondant à 237° . C'est bien le point de fusion de l'acide parachlorobenzoiïque, ce qui confirme la diagnose du parachlorotoluène.

Le phényl-p-tolyl-sulfure et le p-p'-ditolyl-sulfure sont séparés et identifiés par la méthode suivante. La portion qui passe entre 165 et 195° sous 22 mm, cristallise en refroidissant. Nous filtrons, et le filtrat est soumis de nouveau à une distillation sous vide. La portion $168-170^{\circ}$, contient 15,95 % de soufre (calculé pour le phényl-p-tolylsulfure — S % = 16,00). Nous oxydons une partie de cette portion par le perhydrol en milieu acétique : nous obtenons ainsi une sulfone qui, après purification par recristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, fond à $124-125^{\circ}$. C'est bien le point de fusion de la phényl-paratolyl-sulfone.

La portion qui distille à température plus haute que 170° , donne encore des cristaux. Nous filtrons et purifions les cristaux — joints à ceux que nous avons obtenus en premier lieu — par recristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole. Ils recristallisent en longues aiguilles blanches fondant à 56° . En les mélangeant avec le p-p' ditolylsulfure, ils fondent au même point. L'oxydation de ce corps donne une sulfone qui fond à 158° (p. F

de p-p' ditolylsulfone). Donc nous sommes bien en présence de p-p' ditolylsulfure.

Le calcul de nos résultats nous permet de conclure que la décomposition par la chaleur du chlorure de phényl-di-p-p'-tolylthionium suit deux équations :



Nous trouvons que 70% du thionium se décompose d'après l'équation I, et 25 % du thionium se décompose d'après l'équation II.

2) *Décomposition du chlorure de diphényl-méta-xylylthionium bihydrate.* D'une façon tout à fait analogue nous avons décomposé ce thionium par la chaleur.

Substance à décomposer : Chlorure de diphényl-méta-xylylthionium bihydraté.

Quantité : 30 gr.

Température de décomposition : 220-240°.

1 ^{re} rectification		2 ^e et 3 ^e rectification		Produits Trouvés		Mol. calo.
t°	gr.	t°	gr.	nom	gr.	
— 100°	2,30	100°	2,80	eau	2,80	0,1556
100-130°	1,50					
130-140°	3,30	131-133°	3,55	1,70 Chloro-benzène	5,25	0,0468
140-180°	4,40	133-184°	4,60			
180-190°	0,30	184-187°	0,55	2,90 Chloro-diméthyl- 2,4-benzène	3,45	0,0246
13 $\frac{7}{10}$ -156°	0,35	(12 $\frac{7}{10}$)	0,35		0,35	
156-160°	6,20	156-158°	5,85	diphénylsulfure	5,85	0,0314
160-180°	10,30	171-173°	10,20	diméthyl-2,4- diphénylsulfure	10,20	0,0476
180 +	0,65	173 +	0,80		0,80	
résine	0,40	résine	0,20	résine	0,60	
perte	0,30	perte	0,40	perte	0,70	
					total	30,00
						0,0827

Pendant la rectification, une portion de produit passe régulièrement de 133° jusqu'à 184° sans indiquer de paliers. On sait que le chloro-benzène bout à 132° et le chloro-1-diméthyl-2-4-benzène bout à 186°. Ce produit distillé entre ces deux points d'ébullition peut être le mélange de ces deux corps. Nous en prenons 2 gr. et nous l'oxydons par l'acide nitrique dilué d'après la méthode employée par Mailhe (109). Nous obtenons ainsi 1,5 gr. d'un acide organique qui cristallise déjà dans la solution d'acide nitrique. Nous le purifions par recristallisation dans l'alcool aqueux d'où nous obtenons le produit pur qui fond à 208-209°. C'est le point de fusion de l'acide para-chloro-méta-toluénique. Nous trouvons que dans 4,60 gr. de ce liquide, il y a 2,90 gr. de chloro-1-diméthyl-2-4-benzène. La partie non oxydable est comptée comme chlorobenzène.

Le diphénylsulfure est caractérisé par l'oxydation en sulfone. L'oxydation est effectuée par le perhydrol en milieu acétique. On recristallise le produit de l'oxydation dans l'alcool. Les cristaux ainsi obtenus fondent au même point (128-129°) que la diphénylsulfone.

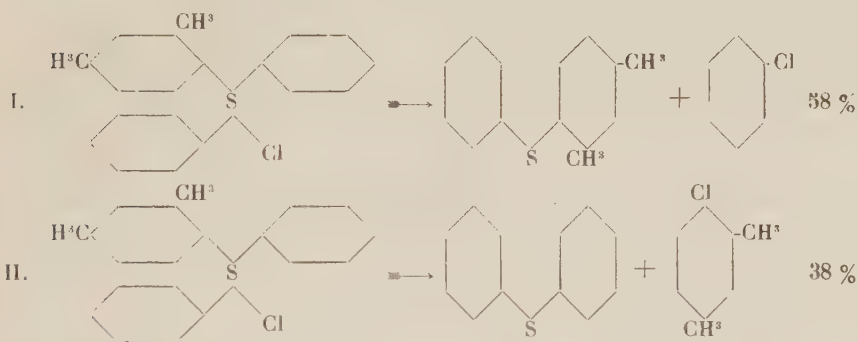
(109) Mailhe : *Bull. Soc. Ch.* [4], 29 (1921), 290.

Le diméthyl 2-4 diphényl-sulfure est caractérisé aussi par l'oxydation en sulfone. Le produit recristallisé de l'alcool, fond à 80°. C'est bien le point de fusion de la diméthyl 2-4 diphényl-sulfone (110).

Cette décomposition signifie deux choses :

1° D'abord elle indique la position de fixation du méta-xylène au soufre, et notre résultat est d'accord avec celui de Chiffert (*loc. cit.*, p. 85).

2° Elle indique la scission moléculaire de ce thionium, qui suit les équations I et II dans un rapport de 58 % : 38 %.



III. — SPECTRES D'ABSORPTION DES THONIUMS.

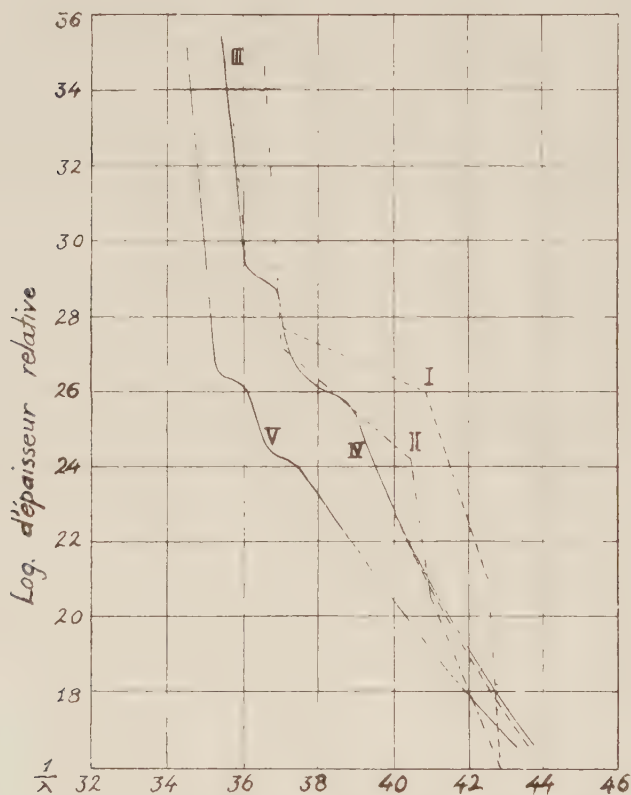
Les spectres d'absorption que nous allons décrire ont été déterminés par la méthode employée par MM. Courtot et Dondelinger (111). Afin de mieux explorer les différentes régions, nous avons fait varier les épaisseurs des solutions de 0,5 mm. à 32 mm. La concentration des solutions que nous avons utilisées est fixée à M/2.000. (M représente la masse moléculaire). Pour le détail, voir les travaux de Chaix (112).

(110) Beckurts et Otto : *Ber.*, 11 (1878), 2069.

(111) Courtot et Dondelinger : *Ann. de Ch.*, X^e [4] (1925), 332.

(112) Chaix : *Bull. Soc. Chim.*, 53 (1933), 701.

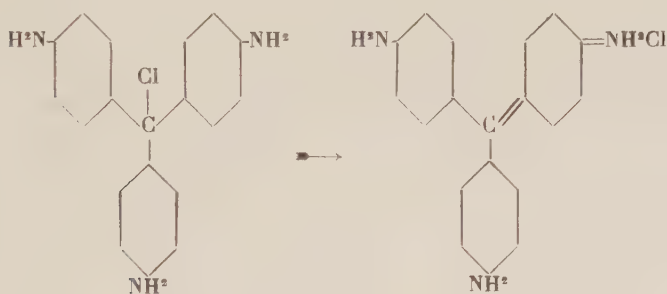
Nous représentons dans la figure les spectres d'absorption de trois thioniums : le chlorure et le nitrate de triphénylthionium, le chlorure de tri-ortho-xylylthionium. Le



- I. Triphénylcarbinol.
- II. Triphényl- α -chlorométhane.
- III. Chlorure de triphénylthionium.
- IV. Nitrate de triphénylthionium.
- V. Chlorure de tri [diméthyl 3-4 phényl] thionium.

chlorure et le nitrate de triphénylthionium ont des spectres d'absorption sensiblement les mêmes. Les courbes pour le triphényl-carbinol et le triphényl- α -chloro-méthane sont

orientées d'après Baker (113) ; voir aussi Baly et Desch (114). En comparant les courbes des thioniums avec celles des carboniums — nom adopté par certains chimistes — nous voyons que les thioniums sont plus bathochromes que les carboniums. Ce fait nous paraît d'abord un peu curieux, car on sait que les dérivés du triphényl-méthane constituent une série de colorants très importants, tandis que les thioniums trouvés jusqu'à maintenant sont tous incolores. Ainsi, le tri-phénylamino-chlorométhane est fortement coloré, tandis que le chlorure de tri-amino-triphényl-thionium, trouvé par Michaelis et Godchaux (*loc. cit.*) est incolore. La théorie de cette coloration réside probablement dans la structure moléculaire. Dans la série du triphénylméthane, Georgievics (115) a signalé que la pararosaniline se présente en deux formes tautomères. Hantzsch et Osswald (116) ont montré par l'étude de la conductibilité de solution de rosaniline que la forme quinonique colorée (Nietzki) se transforme en forme incolore de la formule de Rosenstiehl (117). Suivant Miolati (118) et Schmidlin (119), le pouvoir colorant de la p-fuchsine est dû à la tautomérisation.



-
- (113) Baker : *Chem. Soc.*, 91 (1907), 1490.
 (114) Baly et Lesch : *Chem. Soc.*, 85 (1904), 1029.
 (115) Georgievicz : *Mon. f. Ch.*, 17 (1896), 4 ; et 21 (1900), 407.
 (116) Hantzsch et Osswald : *Ber.*, 33 (1900), 285.
 (117) Rosenstiehl : *Bull. Soc. Chim.* [3], 9 (1893), 117.
 (118) Miolati : *Ber.*, 26 (1893), 1788.
 (119) Schmidlin : *C. R.*, 138 (1904), 1709, et t. 139, p. 871.

Or nous prétendons que les thioniums ne donnent pas la forme quinonique. Au lieu de se tautomériser, ils s'ionisent en radicaux [-onium] et en radicaux d'acides. Donc, bien que les carboniums et les thioniums aient la même forme, leurs propriétés sont différentes.

CONCLUSION DU CHAPITRE V

Nous avons déterminé, dans ce chapitre, les pH des bases de thioniums et nous trouvâmes que ce sont des bases fortes. L'alcalinité de la base de tri-méta-xylyl-thionium est plus forte que celle du tri-ortho-xylyl-thionium. Ce fait a été indiqué non seulement par le pH des bases libres, mais aussi par le pH de leurs bicarbonates.

En ce qui concerne la décomposition par la chaleur des thioniums aryliques non symétriques, nous avons trouvé que le radical benzénique est le plus apte à former le chlorure. Ainsi, dans le cas du chlorure de phényl-di-p-p' tolyl-thionium, il y a 70 % de cette substance qui se coupa dans ce sens ; et pour le chlorure de di-phényl-méta-xylyl thionium, nous en avons trouvé 58 %. Il nous semble que, pendant la décomposition, le chlorure de carbure le plus volatil se forme le plus facilement. D'autre part, il ne faut pas négliger la force d'orientation du radical ; car dans la décomposition du diphényl-méta-xylyl-thionium, nous avons trouvé également 38 % de chloro-diméthyl benzène. Ainsi, le phénomène est trop compliqué pour être traduit en une règle simple.

Les spectres d'absorption indiquent que les thioniums sont plus colorés que les carboniums correspondants. Parmi les thioniums, nous trouvâmes que le tri-xylyl-thionium était plus coloré que le triphényl-thionium. Le résultat fut d'accord avec la conception générale que les homologues du benzène sont bathochromiques.

CONCLUSIONS

I. — Nous avons préparé, tout d'abord, les thioniums d'après la méthode employée par MM. Courtot et Chiffert, c'est-à-dire par action du chlorure de thionyle sur des carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium anhydre, et nous trouvâmes que le rendement en thionium dépend non seulement de la forme stérique du carbure employé, comme disait Chiffert dans la conclusion de sa thèse (p. 95), mais encore de la durée de réaction. Ce fait nous a conduit à penser que le thionium se forme à partir de la sulfinone — préalablement engendrée dans cette action — par addition d'une nouvelle molécule de carbure.

II. — En condensant les sulfinones avec des carbures, sous l'influence du chlorure d'aluminium anhydre, nous sommes arrivés, et avec des rendements souvent quantitatifs, à de nombreux chlorures de thioniums portant deux ou trois radicaux aromatiques hydro-carbonés différents. Ainsi, avec la diphenylsulfinone et le benzène, nous avons obtenu le chlorure de triphénylthionium, le prototype de la série.

III. — A partir de ces chlorures, nous avons préparé les bases et les sels divers de thioniums par la méthode de :

- a) Double décomposition — obtention du nitrate, de l'hydroxyde, etc... ;
- b) Neutralisation de la base — oxalate, tartrate, etc...;
- c) Précipitation directe — perchlorate, etc.

IV. Nous avons essayé d'étudier le mécanisme de formation des thioniums. Dans le cas du chlorure de trihydroxy-tri-phényl-thionium, nous avons constaté indirectement que ce thionium se forme par la condensation du phénol avec une sulfinone comme produit intermédiaire, contrairement à ce que disent Carré et Libermann qui prétendent qu'il y a formation de forme quinonique. Nous avons essayé également d'expliquer comment une sulfinone peut se condenser avec des carbures sous l'influence du chlorure d'aluminium anhydre. Notre explication est basée sur l'hypothèse d'une formation de composés chloro-aluminiques comme produits intermédiaires.

V. — La nitration des thioniums donna les dérivés nitrés correspondants. Pour le triphényl- et le tritolyl-thioniums, nous n'avons obtenu que les dérivés tri-nitrés, tandis que dans le cas du tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, nous avons réussi à introduire six groupes nitro dans la molécule. Les propriétés explosives de ces dérivés nitrés ont été examinées.

VI. — La décomposition de thioniums par la chaleur donna le sulfure et le chlorure de carbures. Si les thioniums sont non symétriques, la scission de la molécule procède selon deux directions. Ainsi, la décomposition du chlorure de phényl-di-para-tolylthionium fournit 70 % de chlorobenzène et le phényl-para-tolylsulfure; 25 % de para-chloro-toluène et le diparatolylsulfure. En décomposant le chlorure de diphényl-méta-xylyl-thionium, nous avons trouvé 58 % de chlorobenzène et le diméthyl 2-4 diphénylsulfure; 38 % de diméthyl 2-4 chlorobenzène et le diphénylsulfure.

VII. — Parmi les autres propriétés physiques des thioniums, nous avons déterminé les pH de leurs bases et bicarbonates, et les spectres d'absorption de leurs sels.

Au cours de ce travail, nous avons fait connaître les corps suivants :

Triphényl thionium, chlorure, anh.	277°
— — — H ² O	142-143°
— — — Cl ² Hg.	214-215°
— — bicarbonate, H ² O	174-175°
Tri-phényl-thionium, nitrate, anh.	225°
— — — H ² O	76-77°
— — perchlorate, anh.	202-203°
— — picrate, anh.	129-130°
Di-phényl-p-tolyl-thionium, chlorure, anh.	232-234°
— — — I ² Hg ●	80-82°
— — nitrate, anh.	218-219°
Di-phényl-o-xylyl-thionium, chlorure, (?)	—
Di-phényl-m-xylyl-thionium, chlorure, anh.	179°
— — — H ² O	123-124°
— — — 2 H ² O	79-80°
Phényl-di-p-p'-tolyl-thionium, chlorure, anh.	193-194°
— — — H ² O	125-127°
— — — 3 H ² O	62-63°
Phényl-p-tolyl-o-xylyl-thionium, chlorure, anh.	74-76°
— — — 3 H ² O	59-60°
— — — I ² Hg ●	70-72°
Phényl-p-tolyl-m-xylyl-thionium, chlorure, anh.	73-74°
Tri-p-p'-p''-tolyl-thionium, chlorure, anh.	228°
— — — H ² O ●	140°
— — — 4 H ² O	51-52°
— — acétate (?)	—
— — bicarbonate, anh.	144°
— — — 2 H ² O	118-119°
— — — 3 H ² O	60-61°
— — nitrate, anh.	178°
— — — H ² O ●	67-68°
— — oxalate acide, anh.	180,5°
Tri-p-p'-p''-tolyl-thionium, perchlorate, anh.	199°
— — picrate, anh.	154,5°
— — sulfate neutre.	119-120°
— — tartrate.	72°
Di-p-p'-tolyl-o-xylyl-thionium, chlorure, anh.	118-120°
— — — 2 H ² O	56-57°
Di-p-p'-tolyl-p-xylyl-thionium, chlorure, anh.	115°
— — — 2 H ² O	63-65°
— — — Cl ² Hg	86-87°
Di-p-p'-tolyl-cumyl-thionium, chlorure, 3 H ² O	72-73°
P-tolyl-di-m-xylyl-thionium, chlorure, anh.	94-97°
Tri-ortho-xylyl-thionium, chlorure, anh.	152°
— — — 2 H ² O	124°
— — — ClH ●	132°
— — bicarbonate, H ² O	174°

Tri-ortho-xylyl-thionium, hydroxyde, + 5 H ² O	82-84°
— — — nitrate, anh.	103-104°
— — — nitrite, anh.	109-110°
— — — oxalate acide, anh.	194°
— — — oxalate acide, H ² O	127-128°
— — — perchlorate.	204-205°
O-xylyl-di-m-xylyl-thionium, chlorure, anh.	102-105°
— — — — 3 H ² O	60-61°
Tri-méta-xylyl-thionium, chlorure, 4 H ² O	59-60°
— — — — ClH ©	86°
— — — bicarbonate, 4 H ² O, CH ³ COCH ³	94-96°
— — — hydroxyde, + 8 H ² O	24-25°
— — — hydroxyde, + 6 H ² O	54-56°
— — — nitrate, anh.	282-283°
— — — nitrate, H ² O	82-83°
Tri-para-xylyl-thionium, chlorure ©	(?)
Tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, chlorure ★	265-268°
— — — nitrate.	169-170°
Dito, phosphate acide de mono-phényle.	217-219°
— phosphate de diphenyle (?)	199-200°
— chlorure, tri-benzoylé.	53-54°
Tri-nitro-tri-phényl-thionium, nitrate.	227-229°
— — — perchlorate.	213-214°
Tri-nitro-tri-p-p'-p''-tolyl-thionium, nitrate.	157-158°
— — — perchlorate.	189°
Hexa-nitro-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, nitrate.	213°
— — — hydroxyde.	très haut.
Hexa-amino-tri-hydroxy-tri-phényl-thionium, hydroxyde (?)	très haut.

© Thioniums mis en évidence par MM. Courtot et Chiffert.

★ Thionium trouvé par Libermann.

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

- Ann. Ch. et Ph. *Annales de Chimie et de Physique*.
Ann. Mines. *Annales des Mines*.
Ann. Ph. *Annales de Physique*.
Atti. R. Accad. Lincei. *Atti della Reale Accademia dei Lincei*.
Ber. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*.
Bul. Soc. Chim. *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Chem. News. *Chemical News and Journal of Industrial Science*.
Chem. Soc. *The Journal of The Chemical Society, London*.
Chem. Zentr. *Chemisches Zentralblatt*.
Chim. et Ind. *Chimie et Industrie*.
C. R. *Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences*.
Gazz. *Gazzetta Chimica Italiana*.
Ind. Eng. Chem. *Industrial and Engineering Chemistry*.
J. Am. Chem. Soc. *Journal of The American Chemical Society*.
J. Franklin Inst. *Journal of The Franklin Institute*.
J. f. p. Chem. *Journal für practische Chemie*.
J. Indian Chem. Soc. *Journal of The Indian Chemical Society*.
J. Soc. phys. chim. *Journal de la Société physico-chimique, Russe*.
Lieb. Ann. *Liebigs Annalen der Chemie*.
Monat. f. Chem. *Monatshefte für Chemie*.
Proc. Roy. Soc. *Proceedings of The Royal Society, London*.
Rocniki Chem. *Rocniki Chemji*.
Rec. Trav. chim. P.-B. *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*.
Zeit. angew. Chem. *Zeitschrift für angewandte Chemie*.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER	
PRÉPARATION DES CHLORURES DE THIONIUMS	
I. Préparation des chlorures de thioniums par la réaction de Friedel et Crafts	15
1) Chlorure de tri p-p'-p'' tolylthionium.....	15
2) Chlorure de tri (diméthyl 2-4 phényl) thionium..	17
3) Chlorure de tri (diméthyl 3-4 phényl) thionium..	17
4) Chlorure de tri (diméthyl 2-5 phényl) thionium..	18
II. Préparation des chlorures de thioniums par condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec les carbures en présence de Cl ³ Al anhydre.....	20
1) Condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec le toluène	20
2) Condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec le benzène	21
3) Condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec le ortho-xylène	23
4) Condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec le para-xylène	25
5) Condensation de la p-p' ditolylsulfinone avec le cumène	27
III. Condensation de la tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone avec les carbures.....	28
1) Tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone et toluène	28
2) Tétra-méthyl 2-4, 2'-4' diphénylsulfinone et ortho-xylène	29
IV. Condensation de la diphénylsulfinone avec les carbures..	30
1) Diphénylsulfinone et méta-xylène	30
2) ——— et ortho-xylène	32
3) ——— et benzène	32

	Pages
V. Condensation de la phényl-p-tolylsulfinone avec les carbures	38
1) Préparation du chlorure de diphényl-para-tolylthionium	40
2) Préparation du chlorure de phényl-p-tolyl-o-xylylthionium	41
3) Préparation du chlorure de phényl-p-tolyl-m-xylylthionium	41
Conclusions du Chapitre Premier	42

CHAPITRE II

ETUDES DES BASES ET DES SELS DE THONIUMS ARYLIQUES

I. La base et les sels de tri-phénylthionium.....	46
1) L'hydroxyde. — 2) Le bicarbonate. — 3) Le picrate. — 4) Le nitrate. — 5) Le perchlorate.	
II. La base et les sels de tri p-p'-p'' tolylthionium.....	49
1) L'hydroxyde. — 2) Le bicarbonate. — 3) Le picrate. — 4) Le sulfate. — 5) L'acétate. — 6) L'oxalate. — 7) Le tartrate. — 8) Le nitrate. — 9) Le perchlorate.	
III. La base et les sels de tri-ortho-xylylthionium.....	54
1) L'hydroxyde. — 2) Le bicarbonate. — 3) Le sulfate. — 4) L'oxalate. — 5) Le perchlorate. — 6) Le nitrate. — 7) Le nitrite.	
IV. La base et les sels de tri-méta-xylylthionium.....	58
1) L'hydroxyde. — 2) Le bicarbonate. — 3) Le nitrate.	
V. Le nitrate de diphényl-paratolylthionium	61
Conclusions du Chapitre II.....	62

CHAPITRE III

ESSAIS DE RECHERCHES DU MÉCANISME DE LA FORMATION DES THONIUMS

I. Etude sur le mécanisme supposé par Carré et Libermann concernant la formation du chlorure de tri-hydroxy-tri-phénylthionium	67
1) Action de Cl ² SO sur le phénol sans deshydratant et sans solvant	68
2) Action de Cl ² SO sur le phénol en présence de P ² O ⁵	69
3) Action de Cl ² SO sur le phénol en présence de Cl ³ Al	76

4) Etude des propriétés de tri-hydroxy-triphénylthionium	Pages 77
II. Essais de séparation des composés organo-chloraluminiques comme produits intermédiaires dans la formation des thioniums	80
1) Combinaison de Cl^3Al avec les carbures	81
2) Combinaison de Cl^3Al avec les sulfinones.....	82
Conclusions du Chapitre III.....	86

CHAPITRE IV

NITRATION DE THIONIUMS ET ETUDES DES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DE LEURS DÉRIVÉS NITRÉS

1) Nitration du nitrate de triphénylthionium.....	88
2) Nitration du perchlorate de triphénylthionium..	89
3) Nitration du nitrate de tri p-p'-p'' tolylthionium.	90
4) Nitration du perchlorate de tri p-p'-p'' tolylthionium	92
5) Nitration du nitrate de tri-hydroxy-triphénylthionium	92
6) Etude des propriétés explosives des dérivés nitrés de thioniums	94
Conclusions du Chapitre IV.....	98

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DES THIONIUMS ARYLIQUES

I. pH des bases et des bicarbonates de thioniums.....	99
1) pH de la base de tri-ortho-xylylthionium.....	101
2) pH de la base de tri-méta-xylylthionium.....	102
3) pH des bicarbonates de tri-o-xylyl-et tri-m-xylylthioniums	103
II. Décomposition de thioniums par la chaleur.....	105
1) La décomposition du chlorure de phényl-dipara-tolylthionium	106
2) La décomposition du chlorure de diphenyl-méta-xylylthionium	109
III. Spectres d'absorption des thioniums	111
Conclusions du Chapitre V.....	114
CONCLUSIONS	115

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LA DÉTONATION DES MÉLANGES GAZEUX

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 20 Décembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 22 Décembre 1934.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.

